



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

“Obtención de películas de nitruro de silicio enriquecido por la técnica LPCVD para su posible aplicación como películas antirreflejantes”

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctor en Dispositivos Semiconductores.*

Presentada por:

Francisco Uribe González

Dirigida por:

Dr. Karim Monfíl Leyva

Director

Dr. Miguel Ángel Domínguez Jiménez

Co-Director

Dr. Mario Moreno Moreno (INAOE)

Co-Director Externo

©BUAP, 08 de abril de 2025

Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT #217570727

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE TABLAS	7
RESUMEN	8
ABSTRACT	9
INTRODUCCIÓN	10
ANTECEDENTES	15
HIPÓTESIS.....	17
JUSTIFICACIÓN.....	18
OBJETIVO GENERAL DE LA TESIS	19
OBJETIVOS PARTICULARES.....	19
Capítulo 1 El Nitruro de Silicio y sus propiedades.....	20
1.1. El Nitruro de Silicio y sus aplicaciones.....	20
1.2. Estado del arte.	22
1.3. Propiedades Generales del Nitruro de Silicio.....	23
1.4. Propiedades estructurales del Nitruro de Silicio.....	26
1.5. Propiedades Químicas del Nitruro de Silicio.	35
1.6. Propiedades de Microestructura Bimodal del Nitruro de Silicio.	37
1.7. Propiedades Eléctricas del Nitruro de Silicio.....	39
1.8. Propiedades Térmicas del Nitruro de Silicio.	41
1.9. Propiedades Ópticas del Nitruro de Silicio.....	43
Capítulo 2 Técnicas de depósito del Nitruro de Silicio enriquecido.....	46
2.1. LPCVD	46
2.2. PECVD.....	51
Técnica.....	51
2.3. Película Delgada.	52
2.4. Teoría del Plasma.	53
2.5. Reactor	55
2.6. Ventajas del Uso de la Técnica PECVD.	57

2.7. Inconvenientes del Uso de la Técnica PECVD.	57
Capítulo 3 Metodología para depósito del SRSN.	59
3.1. Comportamiento del material bajo crecimiento CVD.....	59
3.2. Técnica LPCVD	61
3.3. Técnica PECVD.....	62
3.4. Proceso 1 Experimental LPCVD	62
Limpieza	62
Depósito	63
Muestras.....	63
3.5. Proceso 2 Experimental LPCVD	64
Limpieza	65
Depósito	65
3.6. Curvas del perfil del horno.	66
Muestras.....	68
3.7. Buscado el Espesor Óptimo.....	69
3.8. La Rugosidad Media Cuadrática y su dependencia con la reflectancia.	71
3.9. Espesor óptimo en función de la ecuación de Fresnel.....	72
Capítulo 4 Resultados y Observaciones.....	75
4.1. PROCESO 1 (LPCVD).....	76
Resultados de Elipsometría del Proceso 1.	76
Espectros de Absorbancia (FTIR) del Proceso 1.	76
Espectro de Fotoluminiscencia del Proceso 1.....	78
4.2. PROCESO 2 (LPCVD).....	81
Resultados de Elipsometría Proceso 2.	81
Resultados de FTIR Proceso 2.....	83
Resultados de Fotoluminiscencia Proceso 2.	86
Resultados de EDS Proceso 2.	89
Resultados de AFM Proceso 2.....	90
Capítulo 5 Discusión y Análisis.	96
5.1. Comportamiento a Baja Temperatura.	96

5.2. Análisis de Fotoluminiscencia.	97
5.3. Relación entre Emisión y Dimensiones de la Película.	100
5.4. Corrimientos Red Shift.	101
5.5. Nitruro de Silicio Fuera de Estequiometría.	104
5.6. Posible Red Amorfa del Nitruro de Silicio.	105
5.7. Comparativa de los Resultados de FTIR del Proceso 2 de LPCVD.	107
CONCLUSIONES	113
REFERENCIAS.....	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Evolución de los rendimientos de las Celdas de Silicio en Laboratorio. [37].	22
Figura 1.2. Esquema simplificado de una celda MIS de primera generación. [37].	23
Figura 1.3. Imágenes SEM de Si_3N_4 , se pueden apreciar las fibras tipo L y las tipo H. [35].	
Figura 1.4 Resultado de superficie y sección transversal de la morfología de (a, b), Si_3N_4 , fiber L, and (c, d), fiber H antes y después de los tratamientos térmicos. [35].	28
Figura 1.5 Estructura de Lewis del Nitruro de Silicio. Si_3N_4 . [36].	29
Figura 1.6 SiN_4 Tetraédrico con intersticios. [36].	30
Figura 1.7 Formación cristalográfica de Nitruro de silicio en su fase alfa. [36].	30
Figura 1.8 Fase β - Si_3N_4 estable de tipo Hexagonal. [36].	31
Figura 1.9. Difractograma de rayos-X del compuesto Si_3N_4 . [34].	34
Figura 1.10 Diagrama de difracción de α - Si_3N_4 en su fase alfa. [50].	34
Figura 1.11 Micrografía de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la microestructura. [53].	37
Figura 1.12 Curva Voltaje contra capacitancia de película de SiN crecida por Sputtering. [59].	40
Figura 1.13 Conductividad térmica k en función de la temperatura para materiales de Si_3N_4 con distinto contenido de fase β . [34].	42
Figura 1.14 Estructura de los niveles de energía propuesta de las películas SRN. Los niveles de energía de los estados de defectos y los espacios de banda están referenciados con respecto al borde de la banda de valencia de la matriz huésped. El lado izquierdo del modelo representa el SRN precipitado con un espacio de banda de 2.7eV. El lado derecho del modelo es la matriz SRN huésped con un intervalo de banda de 4.9eV. [61].	45
Figura 2.1 Esquema básico de un sistema LPCVD [68].	48
Figura 2.2 Nitruro encapsulado. [68].	48
Figura 2.3 Cinética físico-química de un PECVD. [64].	52
Figura 2.4 Pasos de crecimiento PECVD. [68].	55

Figura 2.5 Reactor PECVD de paredes calientes y paredes frías respectivamente. [64].	56
Figura 2.6 Formas resultado de crecimiento por PECVD. [70].	57
Figura 3.1 Diagrama de equilibrio del sistema Si-Si ₃ N ₄ en función de la presión parcial de nitrógeno y de la temperatura. [82].	60
Figura 3.2. Tasa de crecimiento contra relación de gases precursores (R _{ON}).	64
Figura 3.3 Diales de control del horno LPCVD. Fuente: [Propia].	67
Figura 3.4 Aspecto de las muestras obtenidas por LPCVD con el proceso 2.	69
Figura 3.5 Densidades de corriente de saturación J ₀ medida de capas texturizadas pasivadas n ⁺ de SiN _x , antes y después del crecimiento. [83].	70
Figura 3.6 Reflectancia como función de la temperatura del sustrato. [90].	72
Figura 4.1 Relación del índice de refracción con R _{ON} .	76
Figura 4.2 Espectro de FTIR de las películas de SRSN (as-deposited).	77
Figura 4.3 Espectro de FTIR de las películas de SRN (Annealed a 900°C).	77
Figura 4.4 Espectro de excitación de fotoluminiscencia, de películas sin tratamiento térmico (as-deposited).	78
Figura 4.5 Espectro de excitación de fotoluminiscencia, de películas con tratamiento térmico (annealed a 900°C).	79
Figura 4.6 Espectro de emisión de fotoluminiscencia de películas sin tratamiento térmico.	79
Figura 4.7 Espectro de emisión de fotoluminiscencia de películas con tratamiento térmico.	80
Figura 4.8 Espectro de transmitancia de películas sin tratamiento térmico.	81
Figura 4.9. Índice de refracción obtenidos por LPCVD, proceso 2.	82
Figura 4.10. Resultado de FTIR de la muestra obtenida a 700°C.	84
Figura 4.11. Resultados de FTIR de la muestra obtenida a 720°C.	85
Figura 4.12 Espectro de excitación de fotoluminiscencia de las muestras crecidas por LPCVD, de 600°C y 650°C.	87
Figura 4.13 Espectro de excitación de fotoluminiscencia de las muestras crecidas por LPCVD, de 700°C y 720°C. Fuente: [Propia].	89
Figura 4.14 Resultados de AFM de la muestra de 650°C.	91

Figura 4.15. Resultados de AFM para la muestra crecida a 700°C.....	91
Figura 4.16 Resultados de AFM para la muestra de 720°C.....	92
Figura 4.17 Altura aritmética promedio (nm), Sa de las muestras obtenidas por LPCVD del proceso 2.	93
Figura 4.18 Raíz cuadrada media (nm), Sq de los resultados de AFM, de las muestras obtenidas por LPCVD.	94
Figura 5.1. Ilustración de la implantación de la película de SRSN en una unión PN convencional.	97
Figura 5.2 Representación esquemática del proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor. [90].	98
Figura 5.3 Espectro de fotoluminiscencia deconvolucionado para las muestras de 700°C.	98
Figura 5.4 Espectro de fotoluminiscencia deconvolucionada para las muestras obtenidas a 720°C.	99
Figura 5.5. Muestra de Nitruro de Silicio crecida por PECVD. [103, 122]	100
Figura 5.6. Patrón de fotoluminiscencia, de la muestra de 700°C, Si-700.	102
Figura 5.7. Comparación de la estructura de bandas de un semiconductor cristalino y amorfo. [134].	103
Figura 5.8 “Nitruro de silicio rico en silicio, crecido en condiciones no estequiométricas a 720°C.	105
Figura 5.9. Patrón de fotoluminiscencia, de la muestra de 720°C.	106
Figura 5.10. Gráfica comparativa de las dos muestras analizadas por FTIR.	108
Figura 5.11. Dependencia de la relación de los gases precursores con el índice de refracción y la tasa de crecimiento.	110
Figura 5.12. Dependencia de la temperatura con el índice de refracción y la tasa de crecimiento.....	111
Figura 5.13. Resultados de la Sa Rugosidad (nm) del proceso 2, adjunto el valor de Sa que sería apropiado incluir en un trabajo futuro.	112

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Nitruro de Silicio compuesto. [33]	24
Tabla 1.2 Densidad (d), densidad relativa (drel), contenido en fase α , tamaño medio de partícula (d_{50}), cociente aparente medio (AR_{50}) de la matriz y relación de áreas de los picos de los materiales compuestos Si_3N_4 . [34]. ..	33
Tabla 1.3 Datos cristalográficos de los polimorfos de Si_3N_4 . [51].....	35
Tabla 1.4 Características Eléctricas del Nitruro de Silicio.[58].	39
Tabla 1.5 Parámetros y algunas propiedades de las películas de SRSN crecidas por LPCVD.[56].	40
Tabla 1.6 Constante dieléctrica, ancho de histéresis y cambio de banda plana obtenidas por las mediciones C-V [59].....	41
Tabla 1.7 Parámetros y propiedades ópticas de las películas de SRSN crecidas por PECVD.[53].....	44
Tabla 2.1 Tabla de ventajas y desventajas del LPCVD- [68].	49
Tabla 2.2. Cuadro comparativo de los tipos de reacciones hechas por plasma. [66].....	53
Tabla 2.3. Comportamiento del Nitruro de Silicio y del Óxido de Silicio en PECVD a base de Silano. [69].	56
Tabla 3.1 Relación del RoN con el índice de refracción. Fuente: [Propia]. .	63
Tabla 3.2 Diales de control del horno LPCVD. Fuente: [Propia].....	65
Tabla 3.3 Proceso 2 para muestras crecidas por LPCVD. Fuente: [Propia].	68
Tabla 3.4. Parámetros de nueve procesos de texturizado de c-Si usando un Plasma SF_6 / O_2 , variando la temperatura del electrodo.[90].....	71
Tabla 4.1 Resultados de Elipsometría de todas las muestras.....	81
Tabla 4.2. Resultados de Elipsometría para nf.	82
Tabla 4.3. Resultados EDS del proceso 2 de LPCVD para las diferentes temperaturas.....	89
Tabla 4.4 Valores de rugosidad obtenidos a partir del AFM.	92
Tabla 4.5 Rugosidad de las muestras por AFM. Fuente: Propia, 2020.....	95
Tabla 5.1. Condiciones para proceso de LPCVD.	114

RESUMEN

El nitruro de silicio es un material comúnmente utilizado para aplicaciones cerámicas y en los procesos de fabricación de circuitos integrados (CIs), también ha aumentado el interés de la comunidad científica para ser utilizado como recubrimiento funcional debido a sus propiedades físicas, mecánicas, eléctricas y optoelectrónicas. En particular, el nitruro de silicio rico en silicio (SRSN, por sus siglas en inglés) ha sido considerado en la industria fotovoltaica, como una película de conversión descendente para células solares. En este trabajo, las películas de SRSN se han obtenido mediante la técnica de deposición química en fase de vapor a baja presión (LPCVD) a temperaturas de deposición bajas a moderadas con una variación en la relación de presión de los gases precursores. Las películas de SRSN mostraron una amplia fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) en la región visible (sin una alta temperatura de deposición o procesos de recocido) y propiedades ópticas adecuadas (índice de refracción y absorción en el UV) para ser utilizadas como recubrimiento fotoluminiscente en celdas solares de silicio. La ausencia de altas temperaturas de deposición podría preservar la estructura original de las celdas solares de silicio, una vez que se aplique la capa de SRSN. Además, el control de la relación de presión de los gases reactivos y la temperatura de deposición muestra una influencia en el índice de refracción, la rugosidad de la superficie y la emisión de fotoluminiscencia.[1].

ABSTRACT

Silicon nitride is a commonly used material for ceramic applications in the fabrication processes of Integrated Circuits (ICs), it has also increased interest from scientific community to be used as functional coating due to its physical, mechanical, electrical and optoelectronic properties. In particular, silicon rich silicon nitride (SRSN) has been considered in the photovoltaic industry, as a down conversion film for solar cells. In this work, SRSN films have been obtained by the Low-Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) technique used to moderate deposition low temperatures with a variation on the precursor gases pressure ratio. SRSN films showed a wide photoluminescence (PL) in the visible region (without a high deposition temperature or annealing processes) and suitable optical properties (refractive index and absorption in the UV) to be used as photoluminescent coating on silicon solar cells. The absence of high deposition temperatures could preserve the original structure of silicon solar cells, once the SRSN layer would be applied. In addition, the control on reactive gases pressure ratio and deposition temperature showed influence on refractive index, surface roughness and the PL emission.[1].

INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista energético, nos encontramos en un momento clave y se puede decir que, de forma imprescindible se deben establecer cambios en el paradigma energético, centrado en combustibles fósiles, petróleo y gas natural, esto ha evidenciado la presencia de gases de efecto invernadero y la importancia de reducirlos de forma drástica, para evitar peligrosas repercusiones en el cambio climático, haciendo patente la vulnerabilidad de nuestro planeta a estas fuentes energéticas, sin embargo, la asociación G8, las naciones asociadas han convenido en reducir los gases de efecto invernadero, y bajar las concentraciones del gas CO₂, por debajo de 450ppm [2], considerando la emisión de la quema de combustibles fósiles para el parque vehicular mundial, generación de energía eléctrica y los procesos industriales, de modo que se han tenido incrementos de hasta 2.0% anual, desde el 2012 hasta la fecha 2015, por lo que se necesita urgentemente una fuente limpia de energía alternativa, o más específicamente energía renovable, sin contaminación o que esta sea mínima.

Es necesario diversificar la oferta energética en base a energías renovables, y el uso eficiente de esta, a nivel global se están desarrollando distintos tipos de fuentes de energía, sin embargo, la energía solar, es una fuente de energía renovable de hecho, es la tercera fuente de energía renovable en términos de poder de generación, después de la hidráulica y la eólica.

De este modo la energía solar resulta ser una alternativa viable, sin embargo, esta representa solo el 0.04% de la energía mundial consumida según el intelectual líder de “Revolución Verde” Thomas Friedman, [3] de esta forma es importante validar realmente cuanta irradiancia local está demostrado que México recibe diariamente sobre plano horizontal y es como mínimo 4.6 kWh/m² e incluso por encima de los 5.6 kWh/m², siendo de los países más competitivos en cuanto a irradiancia se refiere.

La capacidad instalada a nivel mundial de energía fotovoltaica (PV) a finales de 2015, es de 242GW, de los 177GW en 2014, mientras que el continente europeo tiene la mayor parte de GW instalados, Asia compite rápidamente por alcanzarlos desde 2012 hasta la fecha en 2015 [2], de esta forma esta capacidad básicamente se basa en las celdas convencionales en su mayoría, las de primera generación.

Las celdas solares convencionales, constan de una unión *pn* y que al ser iluminada genera una fotocorriente y un fotovoltaje que representa potencia eléctrica y puede ser aplicada en cualquier carga, estas son las celdas solares de primera generación. La primera generación se basa en los sustratos de silicio. Las celdas solares basadas en Silicio han dominado el mercado por un largo tiempo y con hasta el 80% del mismo. El silicio cristalino (c-Si), se aproxima al límite de eficiencia teórica, del 31%, y con una eficiencia real récord de 25.6%, con ligeros avances en la tecnología de película delgada, la industria fotovoltaica pudo migrar a la segunda generación basada fundamentalmente en la tecnología de película delgada, es interesante notar que la eficiencia de la segunda generación es menor que la primera generación, pero el costo de dicha efectividad es retribuido, en la búsqueda de disminuir los costos de producción, se han considerado las celdas solares de segunda generación flexibles de película delgada.[2-3].

Por lo que hoy en día la investigación y desarrollo de celdas solares es una de las principales líneas de investigación de dispositivos semiconductores.

En particular, la fabricación de celdas solares con alta eficiencia de conversión y bajo costo de producción es uno de los propósitos fundamentales para disminuir el precio del kWh de energía eléctrica.

Actualmente la configuración que más se está aplicando en las celdas solares es considerar un espesor de 150 a 180 μ m, así como estar formadas por una oblea de Si (Silicio), una capa antirreflejante de nitruro de silicio (SiN_x), un electrodo frontal de Ag (Plata), y uno posterior de Al (Aluminio).

[4].

Es común la aplicación de un recubrimiento antirreflejante especial, ya que el silicio desnudo tiene una reflexión superficial de 30%. La aplicación de este recubrimiento consigue reducir la reflexión, permitiendo que la célula absorba más luz y por tanto sea más eficiente [5].

Este recubrimiento consiste en una capa delgada de material dieléctrico, nitruro de silicio. El espesor depende de que la longitud de onda en el material sea $\frac{1}{4}$ de la longitud de onda entrante [6].

En la constante búsqueda por bajar los costos, se han desarrollado dispositivos de película delgada de diferentes materiales semiconductores [2]. y se llegó a las celdas solares de tercera generación basadas en dispositivos de película delgada de igual forma y con diferentes materiales semiconductores, siendo las de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) las que se encuentran impactando fuertemente en el mercado desde hace años, sin embargo, se ha mejorado la tecnología de película delgada, como lo es el Seleniuro de cadmio indio cobre, y el Telurio de Cadmio, (CdTe), se han incrementado en el mercado [7].

Sin embargo, esto no ha sido suficiente por lo que los avances en la tecnología fotovoltaica han ido en aumento, se han creado generaciones de cada familia de tecnologías, por lo que se tiene la transición actualmente de la tercera generación de celdas solares.

La tercera generación presenta mayor eficiencia que el límite teórico con una única unión, minimizando la transparencia y las pérdidas por termalización, manteniendo los costos de eficiencia por unidad de área. Diferentes aportaciones se han realizado a través de los años recientes con el objetivo de utilizar el mayor ancho del espectro electromagnético de la energía solar, como lo son las celdas multi-unión, celdas solares de banda intermedia, excitación de múltiples portadores, celdas solares de portadores calientes y conversión óptica tipo (up- and Down). [7]

Con el firme propósito de absorber el ancho total del espectro solar, los procesos "*Upconversion*" y "*Downconversion*", [8] para lograr incrementar la eficiencia más allá del límite teórico, sin cambiar el diseño de las celdas solares, no obstante, en este tipo de procesos se ha intentado mitigar los procesos de recombinación, termalización y las pérdidas de tipo sub band gap. Las películas que presentan el efecto de "*Downconversion*", [8] absorben fotones de alta energía y se convierten en dos o más de baja energía que pueden ser absorbidos por la celda solar eficientemente, por otro lado, la capa "*Downconversion*", se coloca en la superficie y de este modo se puede reducir los efectos de los procesos de termalización y de la recombinación y a diferencia de las otras generaciones posteriores a la primera, no hay cambio en los diseños de las celdas solares.

El primer prototipo de Down-Conversion, fue propuesto por Dexter en 1950 seguido por Hovel et al. a finales de los 1970's logrando una respuesta pobre de UV en celdas solares de unión simple, optimizando su eficiencia, donde una porción del espectro en UV de 100nm se convertía en una de 400nm. [2,7,8].

El efecto de Down-conversion es requerido para aumentar la eficiencia de la celda, al incrementar la capacidad de captación de energía que no era aprovechada por las celdas de tecnologías anteriores, por lo que resulta óptimo y fundamental proceder con este tipo de recubrimiento, basados en Nitruro de Silicio, logrando este efecto, por lo que es importante determinar las metodologías adecuadas para lograr la máxima capacidad de la película para lograr un efecto de Down-conversion adecuado.

Las películas delgadas de nitruro de silicio (SiN_x) han tenido gran impacto en diferentes campos de la ciencia, principalmente en electrónica y optoelectrónica. El método más empleado para su obtención es el depósito químico en fase vapor (CVD), como este requiere altas temperaturas de trabajo la variedad de sustratos utilizables es limitada, por ello, se necesita crecer estas películas a bajas temperaturas. Así, fueron creadas y

optimizadas distintas configuraciones de la técnica CVD convencional. [9].

ANTECEDENTES

Generalmente las celdas solares convencionales emplean una película de óxido (SiO_2 , TiO_2 , ZnO) que se emplea como capa antirreflejante, pero que no contiene nanopartículas de silicio, por lo que no se realiza ningún tipo de efecto cuántico en ella.

Por otro lado, desde hace algunos años se ha empezado a desarrollar una clase de celdas solares de silicio que emplean como recubrimiento una película que absorba la radiación ultravioleta y produzca emisión en la región del visible, tales como el óxido de silicio enriquecido [10-12]. El efecto de estos recubrimientos es realizar una conversión de la radiación de alta energía (UV) en radiación de menor energía (en el rango del visible), efecto conocido como “down-conversion” [13], lo que permite aprovechar todo el espectro solar, algo que no ocurre en las celdas convencionales.

Otro reto es encontrar materiales con un rango ancho de absorción de 1100nm a 2500nm, uno de ellos puede ser el Er^{3+} , el cual es idealmente usado para estos fines, el Erblio trivalente puede absorber en 1520nm, y emite en 980nm, 880nm y 650nm. Otro material es la dupla de iones $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, unidos con Silicio amorfo a-Si, esto puede corresponder a 0.19% de relativo incremento de eficiencia.

Para un espectro estándar de AM1.5G, 27% de los fotones se encuentran en el rango de entre 280 – 550nm y la disponibilidad de Down Conversion, donde cerca del 19% de los fotones del rango de 1100-2500nm, son susceptibles al Up-Conversion.[13]

Por otro lado, a modo del crecimiento de celdas de tercera generación se encuentra el crecimiento de películas delgadas de silicio amorfo nitrurado, a-Si:N, bajo la técnica de Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD, por sus siglas en inglés) ha atraído mucho la atención, en la última década, desde 2005, se han incursionado más fuertemente, sin duda una composición de las heteroestructuras las cuales pueden ser crecidas por

esta técnica, sin estrés evidente en las redes cristalinas. Mediante crecimientos epitaxiales, recientemente Chen et al. han mostrado la posibilidad del crecimiento en estructuras cristalinas multicapas amorfas, obteniendo de ellas algunas propiedades interesantes derivadas de los múltiples pozos cuánticos que conforman dichas estructuras, de igual forma se ha logrado encontrar metodologías que permiten la fabricación de a-Si:H, sobre a-Si:N, a través de irradiación láser.[14]

Así, como consecuencia de estos previos estudios, el nitruro de silicio enriquecido (Si_xN_y o SRSN) se presenta como otra importante y barata alternativa para el desarrollo de dispositivos emisores de luz basados en silicio [8]. Este tipo de material es compatible con la tecnología CMOS y puede depositarse fácilmente mediante diferentes técnicas tales como Sputtering, depósito en vapor químico asistido por plasma (PECVD), láser pulsado, depósito en vapor químico a bajas presiones (LPCVD), depósito en vapor químico por alambre caliente (HWCVD) o depósito asistido por iones [15-20]. El Si_xN_y en particular se puede obtener por LPCVD haciendo uso de hidróxido de amonio (NH_3) mezclado con silano (SiH_4) o mediante PECVD empleando SiH_4 mezclado con N_2 [18, 21]. Las películas de SRN presentan interesantes propiedades ópticas ya que poseen una energía de ancho de banda alrededor de 3.1 eV y una fuerte fotoluminiscencia en el rango espectral de 400 a 700 nm [22].

Existen áreas inexploradas de aplicaciones de recubrimientos de Si_xN_y obtenidos por la técnica de CVD's sobre celdas solares de silicio monocristalino de tal manera que se pueda incrementar la eficiencia de conversión eléctrica de las celdas solares [23-25].

HIPÓTESIS

El proyecto se centra en la obtención de películas de Si_xN_y fuera de estequiometría utilizando la técnica de deposición LPCVD, con el objetivo de evaluar la viabilidad de producirlas a bajas temperaturas mediante el uso de la técnica de LPCVD se pretende lograr una alta intensidad de fotoluminiscencia (FL) en el espectro visible. Se busca optimizar los parámetros fundamentales de deposición con espesores controlados y propiedades ópticas óptimas para así generar el fenómeno de down-conversion, esto a través de aprovechar la presencia de posibles defectos que emitan en el rango visible y banda prohibida, por otro lado a través de la los tiempos de deposición mejorar la uniformidad de las películas, con el fin de emplearlas en el desarrollo de celdas fotovoltaicas de mayor eficiencia, las cuales puedan ser escaladas a áreas más grandes para aplicaciones comerciales.

JUSTIFICACIÓN

Este proyecto de tesis tiene como una meta parcial fortalecer dos líneas de generación y aplicación de conocimiento del Posgrado en Dispositivos Semiconductores las cuales son: 1) Obtención y Caracterización de Materiales Semiconductores y Materiales Avanzados y 2) Diseño, desarrollo y caracterización de dispositivos semiconductores. De igual forma dicho proyecto pretende demostrar la factibilidad de aplicar el SRSN como recubrimiento en celdas solares fotovoltaicas capaces de exhibir una fuerte eficiencia de conversión de potencia comparable con resultados obtenidos por otros grupos de investigación. Actualmente los paneles de celdas solares basadas en Silicio dominan el mercado actual, por lo cual se propone una alternativa novedosa para poder incrementar la eficiencia de conversión de energía en celdas solares que incluso puedan escalarse a nivel industrial.

Por ello es necesario investigar diversos parámetros en el proceso de depósito de películas de SRSN, así como las condiciones de la eficiencia de la conversión de la emisión máxima de fotoluminiscencia [26] de esta forma, se podría contribuir en el desarrollo de celdas solares de mayor eficiencia, a través de recubrimientos de composición de SRSN, las cuales se presentarán en la presente investigación [27].

De este modo, la obtención y el estudio de estos dispositivos fotovoltaicos permitirán realizar una investigación de calidad, así como la formación de recursos humanos capacitados en el Posgrado que incursionen en el desarrollo de la industria microelectrónica y que contribuyan al desarrollo de fuentes de energías renovables.

OBJETIVO GENERAL DE LA TESIS

Estudiar las características ópticas, morfológicas y estructurales de películas SRSN que serán obtenidas por la técnica LPCVD a bajas temperaturas para posibles aplicaciones como recubrimientos en celdas solares de silicio.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Optimizar la relación de gases precursores para las películas de SRSN obtenidas mediante la técnica de LPCVD, fase 1 (diferentes relaciones de gases).
- Caracterizar ópticamente las películas de SRSN.
- Obtener la curva de relación de gases óptima.
- Optimizar las películas de SRSN, fase 2 (diferentes temperaturas).
- Caracterizar estructuralmente las películas de SRSN.
- Caracterizar ópticamente las películas de SRSN.
- Caracterizar morfológicamente las películas de SRSN

Capítulo 1 El Nitruro de Silicio y sus propiedades.

1.1.El Nitruro de Silicio y sus aplicaciones.

En los últimos años se ha evidenciado que los recursos energéticos son el eje del planeta desde el punto de vista político y social, cada día se vuelve más crítico el preservar el planeta y al mismo tiempo la extracción de energéticos hace más complejo lograr dicha tarea, y además hacer uso de todos los energéticos con el ritmo acelerado que se demanda es cada vez mayor, por lo que el uso de sistemas alternativos de energías renovables como lo es la solar o eólica están tomando cada día más fuerza, y por hacer mención de la energía solar esta es captada por dispositivos electrónicos capaces de convertir los fotones provenientes del sol en energía eléctrica en electrones propiamente, sin embargo, las eficiencias actuales rondan el 23% al 25% [28, 29, 30], hablando de las celdas solares más comerciales de silicio, de hecho estas mismas pertenecen a la tercera generación de celdas solares gracias a recubrimientos que entre otros pueden ser de Nitruro de Silicio, que usado como capa activa para modificar las características ópticas [31], puede mejorar la eficiencia cuántica de dichas celdas, por lo que resulta necesario que se investigue más sobre energías alternativas, y en específico las aplicaciones que permitan mejorar las rentables celdas solares de silicio para su fabricación de menor costo que sus homologas de la segunda generación que si bien mejoran la eficiencia sus procesos de fabricación o sus materiales no resultan óptimos para su fabricación en masa o a gran escala para satisfacer la demanda, por ello es importante

conocer las limitaciones del nitruro de silicio en las condiciones de fabricación más usuales. [32].

Por ello cada día más empresas, universidades y centros de investigación (R&D), concentran sus esfuerzos para mejorar las celdas solares, y llevarlas a eficiencias mayores para lo cual el nitruro de silicio con sus propiedades fisicoquímicas puede ser un material interesante. [33], por ello las mejoras deben ser sustanciales que, al agregar capas anti reflejantes, capas protectoras, capas activas para mejorar la eficiencia cuántica y encapsulaciones, resulten en un solo objetivo, mejorar la eficiencia cuántica, el costo y la disponibilidad de fabricación, ya que algunos de los materiales que se pueden usar para estas aplicaciones son los materiales cerámicos, y a veces presentan complicaciones de fabricación. [34].

1.2.Estado del arte.

Los recubrimientos actuales en celdas solares han hecho que las mismas hayan sufrido mejoras significativas de modo que han mostrado evolución desde finales de la segunda guerra mundial a la fecha han mejorado su eficiencia, [35, 36] tal como se muestra en la Figura 1.1 Evolución de los rendimientos de las Celdas de Silicio en Laboratorio. [37].

El recubrimiento de nitruro de silicio en las células solares es una película antirreflejante que se aplica para mejorar la eficiencia de las células fotovoltaicas, ya que convierte ciertas gamas de energía que normalmente se desperdiciarían en otras que pueden ser aprovechadas por las celdas solares, haciéndolas más eficientes.

El nitruro de silicio es un material cerámico cristalino, con resistencia a cambios bruscos de temperatura y efecto de anti-oxidación a alta temperatura.

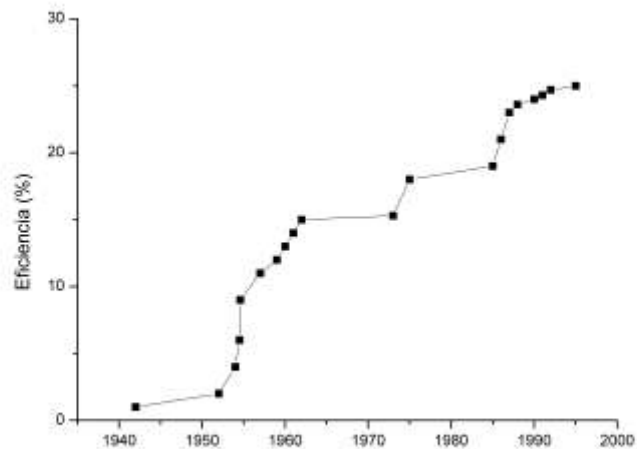


Figura 1.1 Evolución de los rendimientos de las Celdas de Silicio en Laboratorio. [37].

De esta forma se puede decir que la contribución de los recubrimientos en las celdas solares es conveniente para el incremento de la eficiencia, y para ello se necesita crear desde su construcción, como ejemplo está la celda

MIS, que originalmente se forma a partir de un sustrato tipo-p, sobre el que se crece una capa extremadamente delgada de SiO_2 y una segunda capa mas gruesa de monóxido de Silicio SiO . El vapor de SiO al depositarse, pierde electrones, dando lugar a una carga neta positiva en esta capa, lo que induce a su vez sobre el sustrato de Si una zona de carga espacial semejante a la unión (equivalente a una capa muy delgada de tipo n+ sobre la superficie del sustrato), con la aparición de un campo eléctrico interno. Como se puede observar en la Figura 1.2. Esquema simplificado de una celda MIS de primera generación. [37]. cuando la celda se ilumina, se produce una separación de electrones y huecos, de la misma forma que en una unión p-n, permitiéndose la conducción a través del aislante por efecto túnel.

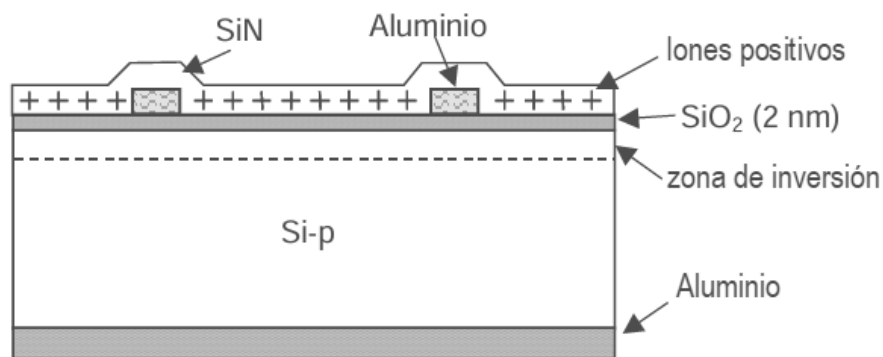


Figura 1.2. Esquema simplificado de una celda MIS de primera generación. [37].

Con estos dispositivos se alcanzaron eficiencias del 17% y, por primera vez, valores de tensión de circuito abierto superiores a los 650mV. Las capas de monóxido de silicio se substituyeron por nitruro de Silicio, los primeros dispositivos cubrían por entero la superficie de la célula con SiN , incluyendo los contactos. [37].

1.3. Propiedades Generales del Nitruro de Silicio.

El nitruro de silicio posee atractivas propiedades químicas y físicas, por lo que es un material con potenciales aplicaciones en diversos sectores, especialmente para el caso particular de las aplicaciones ópticas y

electrónicas y para ello se debe de atender a los procesos de fabricación por lo que se debe considerar lo siguiente:

a) Su excelente resistencia al choque térmico que, en la opinión de algunos investigadores, se asemeja más a la que presentan los metales [30].

b) Su elevada resistencia a la flexión a altas temperaturas, para el material sinterizado se obtienen normalmente de 200 a 300 MN/m² (en ensayo de flexión) a 1400°C. [30]

c) Resistencia a la oxidación, atribuida a la formación de las capas superficiales pasivadoras de sílice, por ello ofrece la posibilidad de crecimiento por el método de reacción-sinterizado, para fabricación de películas. [31].

Entre sus inconvenientes, habría que citar el elevado coste asociado con la dificultad de sinterización que presenta y su posterior mecanizado. [32]., ya que posee propiedades intrínsecas particulares que promueven dichos inconvenientes, como se puede apreciar en la Tabla 1.1 Nitruro de Silicio compuesto. [33], se muestran los detalles del Nitruro de Silicio compuesto.

Tabla 1.1 Nitruro de Silicio compuesto. [33]

Nitruro de Silicio Compuesto	
Fórmula molecular	Si ₃ N ₄
Número CAS	12033-89-5
ChemSpider	2341213
PubChem	3084099

Densidad	3210 kg/m ³ ; 3,21 g/cm ³
Masa molar	139,943076 g/mol
Conductividad Térmica	10 ⁷ -10 ¹² W/mK
Índice de Refracción n	2.002791384
Constante Dieléctrica ASTM D150 1 Mhz @ R.T.	7.0
Resistencia al choque térmico (Quenching)	750 ΔT°C
Calor específico	0.17 cal/gr °C
Resistividad	10 ¹³ Ωcm

Como propiedades típicas del Si₃N₄, tiene entre ellas el enlace covalente más fuerte comparado con el Carburo de Silicio, este es usado en estructuras cerámicas para alta temperatura debido a su alta resistencia al calor, tenacidad y dureza, este también ofrece resistencia al desgaste y a la corrosión, se puede sintetizar por Sputtering, CVD o HP, y estos pueden ser utilizados para diferentes propósitos, sus principales propósitos incluyen intercambiadores de calor, rotores, boquillas, cojinetes, válvulas, partes para plantas químicas, componentes para motores de combustión interna y armaduras. [30], [33].

1.4. Propiedades estructurales del Nitruro de Silicio.

El nitruro de silicio es un material cerámico con un enlace químico fuertemente covalente, sin embargo, existe un porcentaje de enlaces iónicos que no se pueden ignorar para ello se tiene una ecuación que nos da una clara proporción de esta relación a fin de conocer más a fondo el material y su estructura y la relación que existe entre sus enlaces. [34].

Además de lo que determina la formación de las fases α y β del nitruro de silicio en la formación de este compuesto mediante reacción-sinterizado de nitruro de silicio y el establecer sus mecanismos de acción, también se puede decir que el porcentaje de carácter iónico contra covalente en el Si_3N_4 , se determina por la ecuación de Pauling como el % del carácter iónico, para dicho material cerámico cristalino, esta se muestra en la ecuación (1)

, que es alrededor de $X_A \cdot X_B = 1,2$ para los átomos enlazados de Si-N, como: [33], [34].

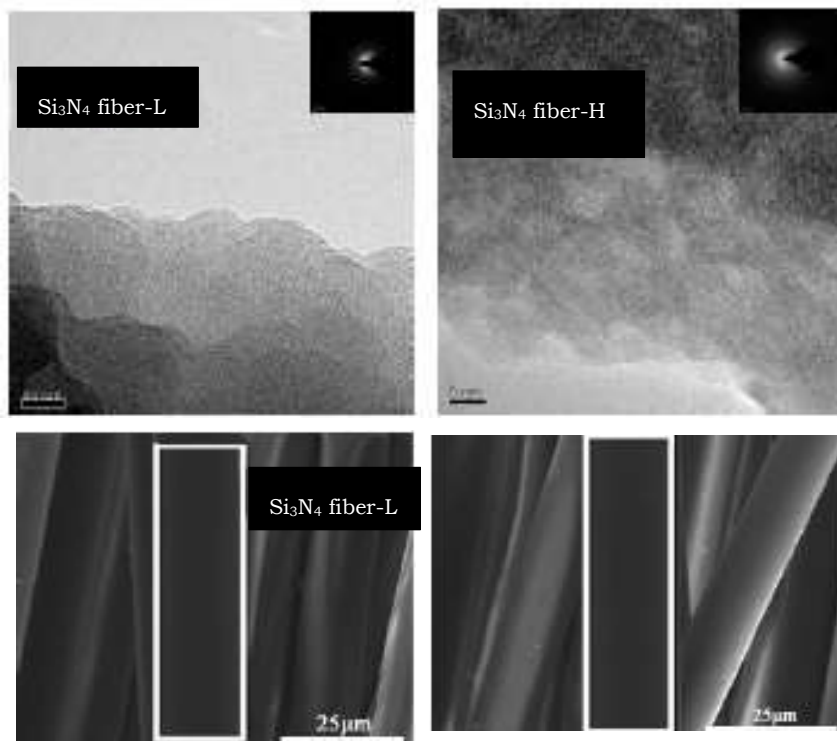
$$\text{Porcentaje de Carácter Iónico} = 100 \left\{ 1 - e^{\frac{-(X_A - X_B)^2}{4}} \right\} = 30.2\% \quad \text{Ec. (1)}$$

Ecuación de Pauling (Ec. 1) para determinar el porcentaje iónico, [33], [34], que resulta en % Carácter Iónico = 30% y % Carácter Covalente de 70%, donde $\text{Si} \rightarrow sp^3 \rightarrow i.c.4 \rightarrow \text{Tetraedros SiN}_4$, y $\text{N} \rightarrow sp^2 \rightarrow i.c.3 \rightarrow \text{N coordinado a 3 Si}$. Estructura Hexagonal abierta e irregular.

Con respecto a las fases cristalinas el Nitruro de Silicio presenta dos tipos de fase amorfa y tres fases cristalinas, α , β y γ , cabe mencionar que la fase γ se obtiene a muy altas temperaturas por lo que las α y β son más habituales. [34], [35].

En lo que se refiere a las fases amorfas se puede decir que existen dos tipos a saber, una que es la Si_3N_4 Tipo L y otra que es la Si_3N_4 Tipo H, [35], ya que recientes estudios de (2018), resumen que los análisis microestructurales que se tienen son dos tipos de estructuras amorfas la

llamada tipo L, esto se muestra en la Figura 1.3. Imágenes SEM de Si_3N_4 , se pueden apreciar las fibras tipo L y las de tipo H. [35]. La cual demuestra tener más resistencia a la tensión y más estabilidad térmica, como resultado de la pureza de sus componentes, mientras que después de tratamientos térmicos se tiene que las llamadas tipo H, se degradan con mayor facilidad debido a algunas fases $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$, además las tipo L tienen más permeabilidad y conductividad, resultando en una mejor polarizabilidad, además de la relativa mayor resistividad tensil, estabilidad térmica y las excelentes propiedades dieléctricas, de igual forma se analiza para una gran gama de aplicaciones electrónicas para un futuro próximo. [34], [35].



También se puede apreciar la sección transversal de ambos tipos de fases amorfas.

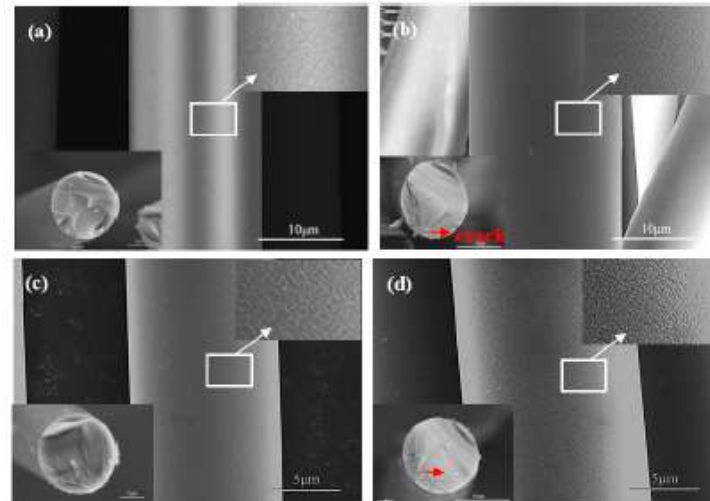


Figura 1.3 Resultado de superficie y sección transversal de la morfología de (a, b), Si_3N_4 , fiber L, and (c, d), fiber H antes y después de los tratamientos térmicos. [35].

Con respecto a las tres fases cristalinas que son la α , β y γ , se puede decir que esta última sólo se obtiene a altas presiones y temperaturas, por lo que las fases α y β son las más habituales y ambas tienen una estructura hexagonal, aunque con distinta secuencia de capas de átomos de silicio y nitrógeno, lo que hace que el parámetro c de la red de la fase α sea casi el doble que el de la fase β [36]. De igual forma se muestran en la Figura 1.3 Resultado de superficie y sección transversal de la morfología de (a, b), Si_3N_4 , fiber L, and (c, d), fiber H antes y después de los tratamientos térmicos. [35]., el material en resultados SEM.

Sin embargo, la principal diferencia reside en la estabilidad térmica, ya que durante los procesos de sinterización a elevada temperatura la fase α es metaestable y se transforma irreversiblemente a la fase β .

En la Figura 1.4 Estructura de Lewis del Nitruro de Silicio. Si_3N_4 . [36]. Se puede observar la estructura molecular que presenta el material cristalino estequiométrico

Esta transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ puede dar lugar a materiales con una microestructura bimodal compuesta por granos elongados, característicos

de la fase β , embebida en una matriz de granos más pequeños equiaxiales del Si_3N_4 . [36].

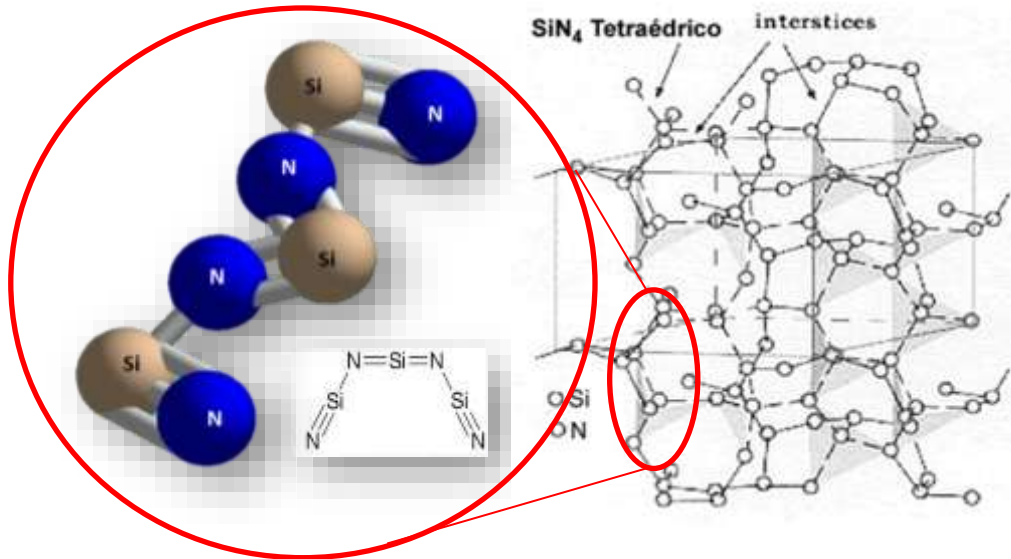


Figura 1.4 Estructura de Lewis del Nitruro de Silicio. Si_3N_4 . [36].

Por lo que se puede afirmar que la fase α es estable a relativas bajas temperaturas y corresponde a un sistema tetraédrico, se puede observar la forma tetraédrica que sería otra especie de nitruro de silicio fuera de estequiometría se muestra en la Figura 1.5 SiN_4 Tetraédrico con intersticios. [36].

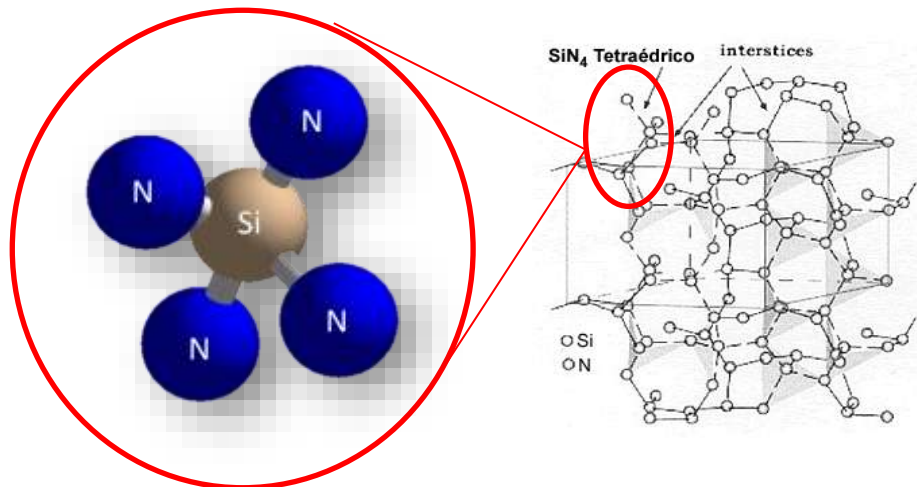


Figura 1.5 SiN₄ Tetraédrico con intersticios. [36].

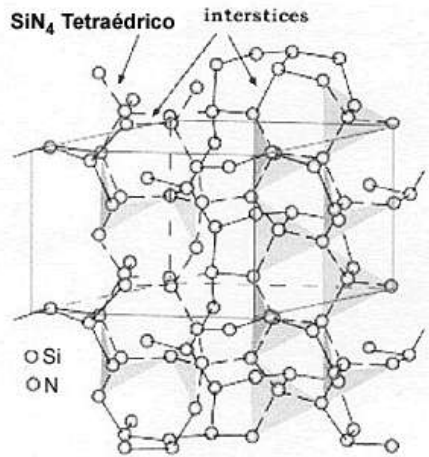


Figura 1.6 Formación cristalográfica de Nitruro de silicio en su fase alfa. [36].

La formación cristalográfica alfa se muestra en la Figura 1.6 Formación cristalográfica de Nitruro de silicio en su fase alfa. [36]. por otro lado, con respecto a polvos el nitruro de silicio obtenido mediante reacción-sinterizado presenta generalmente dos fases cristalinas que se han denominado α y β , y que fueron identificados por Turkodan y colaboradores [36] en 1958. Hardie y Jack [39] mostraron que ambas fases pertenecen al sistema hexagonal, siendo la diferencia esencial, desde el punto de vista cristalográfico, que la dimensión c de la fase α es aproximadamente el doble de la misma dimensión de la fase β .

La fase β , es estable a altas temperaturas y es de tipo Hexagonal, como se puede observar en Figura 1.7 Fase β -Si₃N₄ estable de tipo Hexagonal.

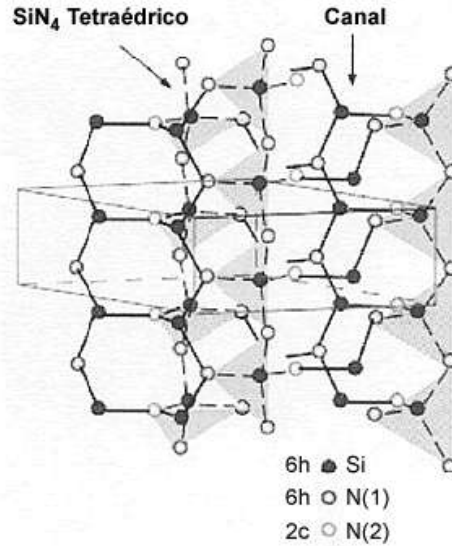


Figura 1.7 Fase β -Si₃N₄ estable de tipo Hexagonal. [36].

Los trabajos de Rudlesden y Popper [37], Forngeng y Decker [38] y otros investigadores han determinado los grupos espaciales de ambas estructuras cristalinas. Su unidad básica estructural es un tetraedro irregular (SiN₄) que comparte los átomos de nitrógeno en sus vértices con los tetraedros contiguos.

Sin embargo, aún se conoce muy poco sobre los factores que controlan la formación de ambas fases en la nitruración del silicio. La información sobre este tema no es muy abundante y resulta a menudo contradictoria, aunque la mayoría de los trabajos concuerdan en algunos puntos, a saber:

a) La razón de peso entre las fases α y β en los compactos nitrurados decrece al aumentar la temperatura de nitruración [39], [40]. Así, Naruse y colaboradores [40] han observado que se forma predominantemente la fase α cuando se nitrura el compacto de silicio por debajo de los 1250°C, mientras que aparecen grandes cantidades de fase β al nitrurar por encima de los 1300°C.

b) Un polvo de silicio de granulometría fina tiende a formar la fase α a la nitruración, mientras que las fracciones gruesas suelen formar un nitruro rico en fase β .

c) La presencia de oxígeno, tanto en el silicio original como en la atmósfera de nitruración, tiene el efecto de retardar la reacción y de aumentar la cantidad de fase α resultante [39], [41]. Sin embargo, Biegen [42] siempre ha obtenido nitruro rico en fase α incluso nitrurando los compactos de silicio en un sistema considerado como prácticamente exento de oxígeno.

Los factores que originan la formación de las fases α y β en la nitruración de compactos de silicio se deberán concretar en trabajos futuros a través de investigaciones posteriores, y establecer así sus mecanismos de acción.

El conseguir esta información es importante desde el punto de vista del desarrollo industrial del nitruro de silicio, pues permitirá controlar su microestructura durante el proceso de fabricación, y obtener de manera consistente y reproducible una composición física dada a partir de los precursores deseados, que pueden dar origen a la fase γ (cúbica de tipo espinela). [43].

Con respecto a las películas, estas han sido ampliamente utilizadas en la industria de los semiconductores, con sus aplicaciones que incluyen capas de encapsulación a las estructuras funcionales [44]. Por ejemplo, debido a su estructura altamente densa y lo inerte de la misma, se utiliza ampliamente como una capa superior para encapsulación en dispositivos semiconductores convencionales [45], algunas de sus características se muestran en la Tabla 1.2 Densidad (d), densidad relativa (d_{rel}), contenido en fase α , tamaño medio de partícula (d_{50}), cociente aparente medio (AR50) de la matriz y relación de áreas de los picos de los materiales compuestos Si_3N_4 . [34].

También sirve como máscara de oxidación para la oxidación selectiva local, por otro lado en la industria fotovoltaica, las películas de nitruro de

silicio juegan un papel crítico ya que se pueden aplicar como capa antirreflejante, además de la función de protección debido a su alto índice de refracción [46], [47], En la industria de igual forma en los dispositivos MEMS se utilizan películas de nitruro de silicio como estructuras de dispositivos activos debido a su excelente óptica y actuaciones mecánicas [48], [49].

Con respecto a la densidad del compuesto y su relación con su estructura cristalina.

Tabla 1.2 Densidad (d), densidad relativa (drel), contenido en fase α , tamaño medio de partícula (d_{50}), cociente aparente medio (AR_{50}) de la matriz y relación de áreas de los picos de los materiales compuestos Si_3N_4 . [34].

Compuesto	d (g/cm ³)	drel (%)	% α	d_{50} (nm)	AR_{50}	DyG(ID/IG)
Si₃N₄	3,23	99,9	40	297	1,79	0.78

Con respecto a las fases cristalinas en compuestos de Si_3N_4 , se ha podido comprobar mediante DRX, que las fases α y β son las más predominantes en muestras crecidas habitualmente por métodos de CVD, como se muestra en la Figura 1.8. Difractograma de rayos-X del compuesto Si_3N_4 . [34].

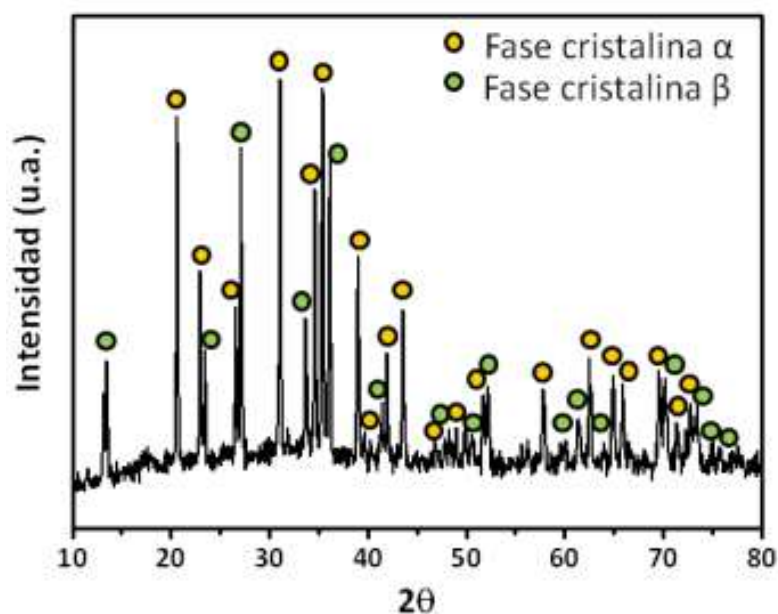


Figura 1.8. Difractograma de rayos-X del compuesto Si_3N_4 . [34].

De otra fuente se pudo tomar para el caso del compuesto Si_3N_4 , en su fase alfa, como se aprecia en la Figura 1.9 Diagrama de difracción de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ en su fase alfa. [50]., este patrón de difracción de Rayos X se muestra a continuación.

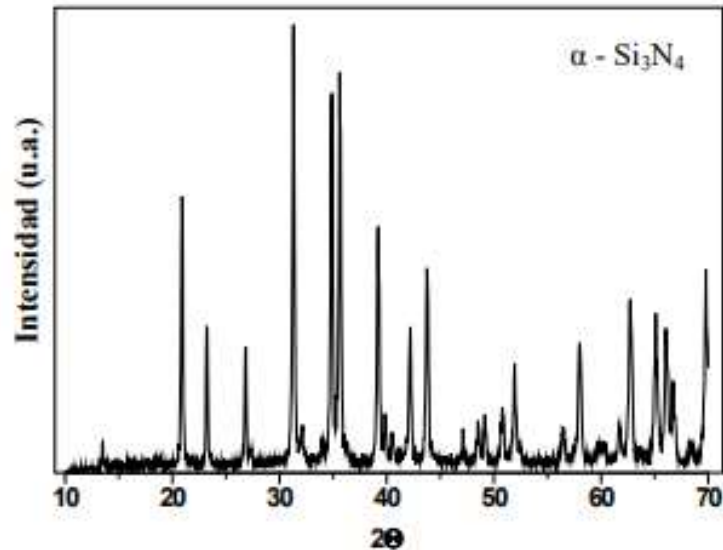


Figura 1.9 Diagrama de difracción de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ en su fase alfa. [50].

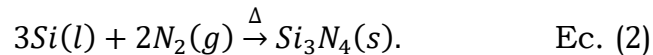
1.5. Propiedades Químicas del Nitruro de Silicio.

Los átomos de Si en el Si_3N_4 , se encuentran en estado híbrido con configuración sp^3 produciendo un arreglo tetraédrico de los orbitales de los electrones de valencia enlazados covalentemente con átomos de nitrógeno. Los enlaces entre los átomos son covalentes en un 70% y los bloques de construcción de los polimorfos de Si_3N_4 son tetraedros de SiN_4 , similares a los tetraedros de SiO_2 en los silicatos. El nitruro de silicio tiene dos polimorfos, las formas α y β . Las estructuras pueden ser acomodadas en capas de átomos de silicio y nitrógeno en la secuencia ABAB O ACDABCD a lo largo del eje c para las fases α y β respectivamente. La diferencia entre las estructuras α y β es que mientras las capas A y B se encuentran en la misma posición en ambas estructuras, las capas C y D se encuentran rotadas 30 grados en la estructura β . En la Tabla 1.3 Datos cristalográficos de los polimorfos de Si_3N_4 . [51]., se presentan ahí.

Tabla 1.3 Datos cristalográficos de los polimorfos de Si_3N_4 . [51].

Polimorfo	Grupo Espacial	Parámetros de RED	
α - Si_3N_4	P31c	a = 7,753Å	c = 5,618Å
β - Si_3N_4	P63m	a = 7,595Å	c = 2.9023Å

En cuanto a la estabilidad, el nitruro de silicio no tiene una temperatura de fusión real, sino que a una presión parcial de N₂ de 0.1 MPa y a 1900 °C se puede apreciar en la siguiente ecuación que representa el balance estequiométrico del Nitruro de Silicio.



Siendo la constante de equilibrio de la reacción elevada por encima de los 1500 °C. Además, el Si₃N₄ se encuentra a altas temperaturas, en equilibrio con especies gaseosas tales como SiN, Si₂N, etc. [51]., esta tendencia a la descomposición se contrapone a la necesidad de utilizar temperaturas muy elevadas para su sinterización, pues es un compuesto con un elevado grado de covalencia, que le confiere una alta energía de enlace, así como una fuerte orientación en sus propiedades a corto alcance. Por ello, una vez sinterizado, es muy estable tanto química como físicamente, bajo condiciones de entre 1900-2000°C y presiones de nitrógeno con valores entre 101 y 103 atm., esto representaría la zona de sinterabilidad del nitruro de silicio en ausencia de fase líquida. Mediante la utilización de aditivos oxídicos, como, por ejemplo, Y₂O₃ y Al₂O₃, se puede rebajar las temperaturas hasta la zona de 1750-1800 °C con presiones de nitrógeno de 1 atm., donde no se produciría la descomposición del material, estos aditivos, beneficiosos para la sinterización, permanecen como fases vítreas y fases secundarias (dependiendo de la composición de aditivos) en el material después de sinterizado influyendo en las propiedades finales del nitruro de silicio. [51].

1.6. Propiedades de Microestructura Bimodal del Nitruro de Silicio.

El nitruro de silicio posee una estructura cristalina notable, debida a sus características de sus fases como lo son la β - Si_3N_4 que es muy diferente que la α - Si_3N_4 , la cual es más resistente al uso estable a altas temperaturas tales como 1300°C y, debido al bajo coeficiente de expansión y alta conductividad térmica, tiene una excelente resistencia al choque térmico.

La buena resistencia al ataque químico y a la alta temperatura, junto con la alta conductividad térmica, facilitan su crecimiento en hornos de tipo CVD.

Esta transformación de fase $\alpha \rightarrow \beta$ puede dar lugar a materiales con una microestructura bimodal compuesta por granos elongados, característicos de la fase β , embebida en una matriz de granos más pequeños equiaxiales. El desarrollo de este tipo de microestructura produce el reforzamiento in-situ del material a través de mecanismos de puenteo y deflexión de grieta como se muestra en la Figura 1.10 Micrografía de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la microestructura.[53]. debido al exceso de estrés en la red, aumentando la resistencia a la propagación de grieta o tenacidad del Si_3N_4 . [53].

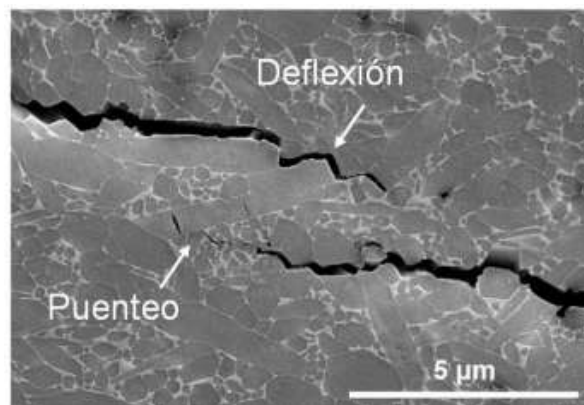


Figura 1.10 Micrografía de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la microestructura.[53].

El fuerte carácter covalente del Si_3N_4 y su baja difusividad hacen que para obtener materiales densos sea necesario añadir aditivos de sinterización y emplear elevadas temperaturas, alrededor de 1700-1800 °C, en atmósfera de N_2 y durante tiempos superiores a 90 minutos a la máxima temperatura.

El contenido y tipo de aditivos de sinterización, junto con el tipo de procesamiento y método de sinterización empleado, condicionan las características microestructurales del material (relación de fases α/β , morfología y tamaño de grano, composición del borde de grano, etc.) y, por tanto, su estado del arte y motivación de sus propiedades.

Así, el Si_3N_4 alcanza valores máximos de dureza, tenacidad y resistencia a la fractura de hasta 20 GPa, 12 MPa/m^2 y 2 GPa, respectivamente. [31, 50]. Además, tiene una elevada resistencia al choque térmico y buenas propiedades a una temperatura alta, aunque éstas están especialmente controladas por la fase vítrea intergranular. Así mismo, presentan una conductividad térmica moderada, alcanzando valores máximos de $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ en materiales isótropos y de hasta $177 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ en materiales anisótropos. [31, 50-56]., una de las principales características del Si_3N_4 es su excelente respuesta tribológica tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura debido a la combinación única de sus elevadas propiedades termo mecánicas, y buena resistencia química. [34, 57].

Las propiedades mecánicas del Nitruro de Silicio rico en Silicio (SRSN), de películas con diferentes tipos de dopaje de Silicio crecidas por LPCVD, se puede establecer que estas últimas reflejan cambios en las propiedades de las condiciones de estrés en las redes crecidas por este método en particular está confirmado que la relación del flujo de gases tiene un fuerte efecto con las características de las películas y con sus características mecánicas, el estrés residual puede ser calculado después de la deposición de las películas con el equipo Tencor FLX 2908, se puede considerar un estrés de 200MPa, para relaciones de 45:55 de Si:N, respectivamente, con un grosor de 1015nm, por otro lado también se ha podido demostrar que se tenga

100MPa, en grosores 1028nm, con una relación de gases de 49:51, y de -30MPa con un grosor de 999nm y 50:50, por lo que se puede demostrar la relación del flujo de gases con el estrés [32, 57], por otro lado con respecto al crecimiento del PECVD, se pueden considerar que el fenómeno de estrés tiene relación con la potencia de RF como se puede observar en los datos obtenidos por Liang LIU et al., los cuales demuestran que teniendo flujos de 40:60 de SiH₄:N₂, y 100W tendrían -452MPa, con 150W corresponde -508MPa, y 200W corresponde -635MPa, sin embargo, también se puede demostrar que de igual forma existe vinculación con la relación de gases de SiH₄:N₂ de 20:80, -403MPa, para 30:70, -434MPa y para 50:50, -530MPa, todos a 100W de RF power. [46, 56].

1.7. Propiedades Eléctricas del Nitruro de Silicio.

El Si₃N₄ es un material cerámico altamente dieléctrico, aunque dotarlo de conducción eléctrica puede ser sumamente interesante en un gran número de campos de aplicación como en la industria aeroespacial, del transporte, la energía y las comunicaciones. [57].

El Nitruro de Silicio como película dieléctrica ha sido ampliamente usado en los circuitos integrados, como recubrimientos resistentes a la corrosión o como superficies de pasivación, capas aislantes o capacitores dieléctricos, debido a sus excelentes características físicas y químicas, como alta densidad y constante dieléctrica, así como una excelente resistencia al Na⁺. [53].

Con respecto a la resistividad eléctrica a temperatura ambiente se muestra en la Tabla 1.4 Características Eléctricas del Nitruro de Silicio.[58].

Tabla 1.4 Características Eléctricas del Nitruro de Silicio.[58].

Compuesto	Resistividad Ω cm	Temperatura
Nitruro de Silicio	1.07E+15	323K

Sin embargo, con respecto a crecimientos con LPCVD, para el Nitruro de Silicio se han obtenido los siguientes resultados para la resistividad y su dependencia con el flujo del amoniaco. [56, 58], tal como se muestra en la Tabla 1.5 Parámetros y algunas propiedades de las películas de SRSN crecidas por LPCVD.[56].

Tabla 1.5 Parámetros y algunas propiedades de las películas de SRSN crecidas por LPCVD.[56].

NH ₃ Flujo (sccm)	DCS Flujo (sccm).	Grosor (nm)	Resistividad (Ohm x m)	Si:N Ratio (%)
60	340	1015	1.4E+13	45:55
40	360	1028	0.8E+12	49:51
35	365	999	2.0E+10	50:50

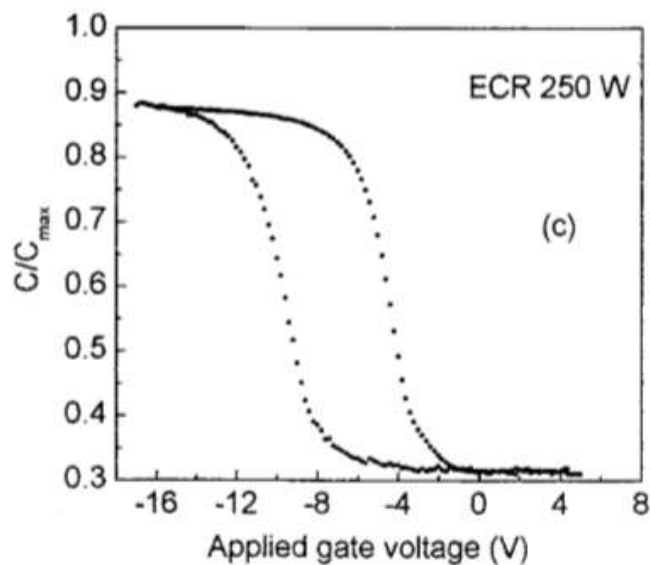


Figura 1.11 Curva Voltaje contra capacitancia de película de SiN crecida por Sputtering. [59].

En la Figura 1.11 Curva Voltaje contra capacitancia de película de SiN crecida por Sputtering. [59]. se puede observar la histéresis presentada en

las muestras crecidas por Sputtering bajo 250W de potencia de ECR Power que por sus siglas en inglés (Electro Ciclotrón Resonance), de esta misma forma en la siguiente tabla se pueden observar algunas características eléctricas de 5 muestras crecidas bajo cinco diferentes valores de ECR como se muestra en la Tabla 1.6 Constante dieléctrica, ancho de histéresis y cambio de banda plana obtenidas por las mediciones C-V [59].

Tabla 1.6 Constante dieléctrica, ancho de histéresis y cambio de banda plana obtenidas por las mediciones C-V [59]

Muestra ERC Potencia (W)	Constante Dieléctrica	Ancho de Histéresis (V)	Cambio de Banda Plana (V)
0	7.9	2.2	7
50	6.7	1.1	7
100	6.83	0.34	2
200	6.3	0.75	3.6
250	6.2	5.1	11.9

1.8. Propiedades Térmicas del Nitruro de Silicio.

La conductividad térmica (k) en materiales isótropos de Si_3N_4 puede llegar a alcanzar valores a temperatura ambiente en torno a $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, y de $177 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, para materiales anisótropos que presentan un elevado crecimiento de grano. [34], la conductividad térmica en el eje c de la fase β del Si_3N_4 fue estimada en $450 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, valor muy superior a los alcanzados experimentalmente. Este ascenso se debe a la formación de fase vítrea entre los granos de Si_3N_4 al enfriarse la fase líquida que promueve la densificación del material y a los defectos intrínsecos (impurezas, vacantes, dislocaciones, etc.) de los cristales [57-59].

En lo que respecta a las propiedades térmicas del Si_3N_4 , éstas dependen fuertemente del contenido de granos elongados de fase β presentes en la matriz y de la relación de fases α y β , por lo que es necesario tener en cuenta

estos parámetros para poder comparar las propiedades térmicas de materiales basados en Si_3N_4 . [60].

En la Figura 1.12 Conductividad térmica k en función de la temperatura para materiales de Si_3N_4 con distinto contenido de fase β . [34], se muestra la evolución de la conductividad térmica de los materiales monolíticos en función de la temperatura y del contenido en fase β . k aumenta con el contenido en fase β y así, a temperatura ambiente, varía desde 15 hasta 25 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, para materiales con 47 y 100 % de fase β , respectivamente, la transformación de fase α a β durante el proceso de sinterización da lugar a granos elongados y de mayor tamaño, por lo que a medida que el contenido en fase β aumenta el número de granos en el material disminuye y, con él, el área ocupada por el borde de grano que está constituido por un vidrio de baja conductividad térmica. Por otra parte, al aumentar la temperatura, k decrece en todos los materiales con una dependencia similar con la temperatura (T^{-B} ; $B = 0,25-0,28$). [34].

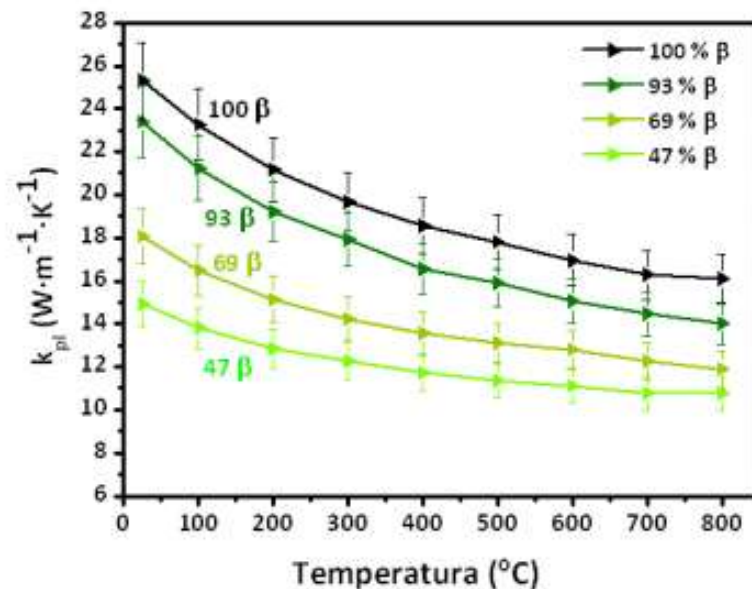


Figura 1.12 Conductividad térmica k en función de la temperatura para materiales de Si_3N_4 con distinto contenido de fase β . [34]

1.9. Propiedades Ópticas del Nitruro de Silicio.

El descubrimiento de la luminiscencia del nitruro de silicio, además de los estudios sobre la formación de puntos cuánticos de silicio (QD), ha abierto la puerta a grandes oportunidades para aplicaciones ópticas, electroópticas, y memristivas compatibles con la tecnología Si-CMOS. La precipitación de Si-QD a partir de matrices huésped ricas en Si se ha demostrado como un medio para lograr la luminiscencia para estas aplicaciones. Se han utilizado numerosos métodos para la deposición de películas ricas en Si, incluida la ablación por láser pulsado, pulverización catódica de magnetrón, deposición química de vapor mejorada por plasma (PECVD), y la deposición química de vapor a baja presión (LPCVD). La elección de la matriz del huésped juega un papel importante en la eficiencia de estos dispositivos. [61].

El nitruro de silicio tiene una barrera de tunelamiento más baja que el óxido de silicio, lo que permite un aumento en la probabilidad de tunelamiento de electrones y un transporte más eficiente de los portadores de carga que el óxido de silicio, lo que lo hace más adecuado como matriz huésped para dispositivos electroluminiscentes y fotovoltaicos. [62].

Su resistencia a la difusión de impurezas y la absorción de humedad lo ha convertido en un material ideal para el procesamiento de semiconductores, sin embargo, la densidad de defectos dentro del volumen y en la interfaz es significativamente mayor que su contraparte de óxido, Además, los enlaces colgantes de Si (DB) aumentan proporcionalmente a medida que la película se vuelve más rica en Si. Los informes previos de Si₃N₄ rico en Si (SRSN) y óxidos indican que tanto los efectos de QD como del estado del defecto pueden afectar en gran medida la luminiscencia de estos materiales. Wang et al. informaron de luminiscencia en muestras de SRN recocidas debido a nanoclusters de Si cuando se excitan con un láser de 514.5nm y se observaron estados de defectos debido a enlaces colgantes de Si y N bajo una excitación de 325nm. Hao et al. mostraron que la emisión

roja en su fotoluminiscencia (PL) se debió a la limitación cuántica, mientras que la emisión verde y azul se atribuyó a la recombinación de la cola de la banda y defectos relacionados con el Si. Kistner et al. informaron una fuerte emisión de fotoluminiscencia que surge solo de la recombinación de cola de banda, no QD's, en muestras de SRSN preparadas por PECVD y recocidas a alta temperatura. Otros estudios han mostrado una fotoluminiscencia intensa a partir de estados de defectos presentes dentro del nitruro de silicio. Si bien se han realizado numerosos estudios sobre estos sistemas Si-QD, todavía hay muchos problemas que deben abordarse para explicar la evolución del estado químico, transporte de carga y mecanismos de luminiscencia que surgen de los estados de defecto y/o los Si-QD. [61].

En la Tabla 1.7 Parámetros y propiedades ópticas de las películas de SRSN crecidas por PECVD.[53]. se puede apreciar la dependencia del flujo de amoníaco bajo la técnica PECVD, así como la relación de gases con el índice de refracción. [53].

Tabla 1.7 Parámetros y propiedades ópticas de las películas de SRSN crecidas por PECVD.[53].

NH ₃ Flujo (sccm)	DCS Flujo (sccm).	Grosor (nm)	Índice de refracción (at 633nm)	Si:N Ratio (%)
60	340	1015	2.20	45:55
40	360	1028	2.34	49:51
35	365	999	2.40	50:50

En cuanto a la banda prohibida del nitruro de silicio se encuentra propuesta en 4.9eV, [61], sin embargo, cuando se presentan películas ricas en silicio, esto introduce subniveles de energía en la zona prohibida esto recibe el nombre de “colas de banda”, tal como se puede apreciar en la Figura 1.13 Estructura de los niveles de energía propuesta de las películas

SRN. Los niveles de energía de los estados de defectos y los espacios de banda están referenciados con respecto al borde de la banda de valencia de la matriz huésped. El lado izquierdo del modelo representa el SRN precipitado con un espacio de banda de 2.7eV. El lado derecho del modelo es la matriz SRN huésped con un intervalo de banda de 4.9eV. [61].

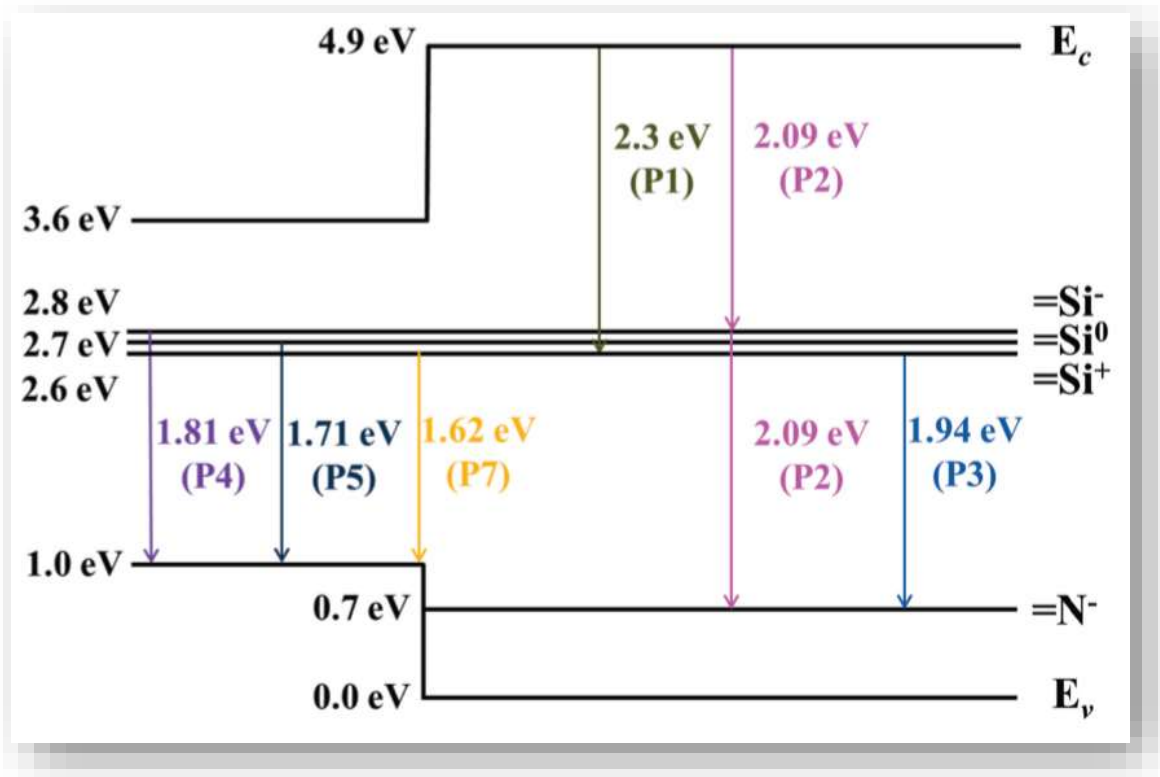


Figura 1.13 Estructura de los niveles de energía propuesta de las películas SRN. Los niveles de energía de los estados de defectos y los espacios de banda están referenciados con respecto al borde de la banda de valencia de la matriz huésped. El lado izquierdo del modelo representa el SRN precipitado con un espacio de banda de 2.7eV. El lado derecho del modelo es la matriz SRN huésped con un intervalo de banda de 4.9eV. [61].

Capítulo 2 Técnicas de depósito del Nitruro de Silicio enriquecido

El PECVD y el LPCVD como técnicas de crecimiento.

Se ha observado que los resultados de las películas crecidas por los métodos propuestos, que son el PECVD y el LPCVD, resultan benéficos al momento de observar sus resultados y desempeño del SRSN, es por ello que se ha optado por ampliar su utilización en el crecimiento de las películas para analizar las ventajas y desventajas de estos métodos, y así contribuir a las investigaciones existentes, para ampliar el conocimiento colectivo de las propiedades adquiridas por el compuesto sujeto a este tipo de crecimiento. Procederemos a analizar las técnicas de crecimiento que serán empleadas [62,63, 64, 65].

2.1.LPCVD

Por definición Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD, por sus siglas en inglés) se conoce como Deposición Física en Fase Vapor, es una técnica que consiste de un sistema capaz de formar películas delgadas sobre un sustrato, a través de un horno y con la adición de un gas de inserción, se logra una deposición química resultando en una película depositada, generalmente la cinética química de esta ocurre en 4 pasos, que son: [66-72].

1. Transporte de especies de gas a la superficie
2. Absorción de especies gaseosas en la superficie
3. Reacción para depositar productos
4. Eliminar los productos no deseados y los restos reactivos

De igual forma considerando a qué velocidad se dan estas reacciones se debe considerar tres factores principales.

1. Relación de velocidad (moléculas / s, no metros / s).
 - a. Velocidad de transporte masivo
 - i. Depende de la presión
 - b. Velocidad de reacción superficial
 - i. No depende de la presión
2. Baja relación -> puro; espesor bien controlado
3. Alta relación -> contaminantes; mal controlado espesor. [67-73].

Para el caso de un sistema LPCVD, como esquema básico, se muestra en la Figura 2.1 Esquema básico de un sistema LPCVD [74]., la presión típica es de 10-1000 Pa, con relaciones que van de los 1:100–1:10,000, y como ventaja se tiene que se reduce en gran manera la variación en la película, además de que se incrementa la pureza.

Con respecto al proceso, este se puede describir de la siguiente forma,

1. Se inserta el substrato.
 2. Se genera un vacío en la tubo-cámara de al menos 0.1 Pa.
 3. Se introduce el gas de proceso (“working gas”), agregado a 10-1000 Pa.
 4. Se genera la reacción.
 5. Se remueve el substrato. [68-74].

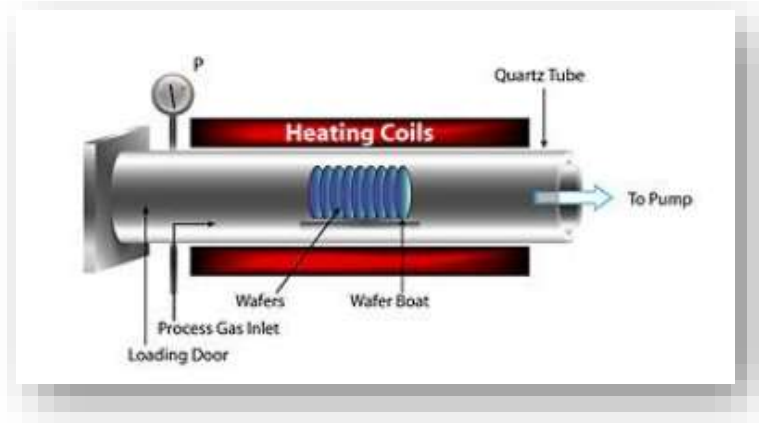


Figura 2.1 Esquema básico de un sistema LPCVD [74].

Este tipo de sistemas también puede ser comúnmente empleado para el depósito de polisilicio, usando SiH_4 , Óxidos, PSG también, y sobre todo para la encapsulación de nitruro, como se muestra Figura 2.2 Nitruro encapsulado.[74].

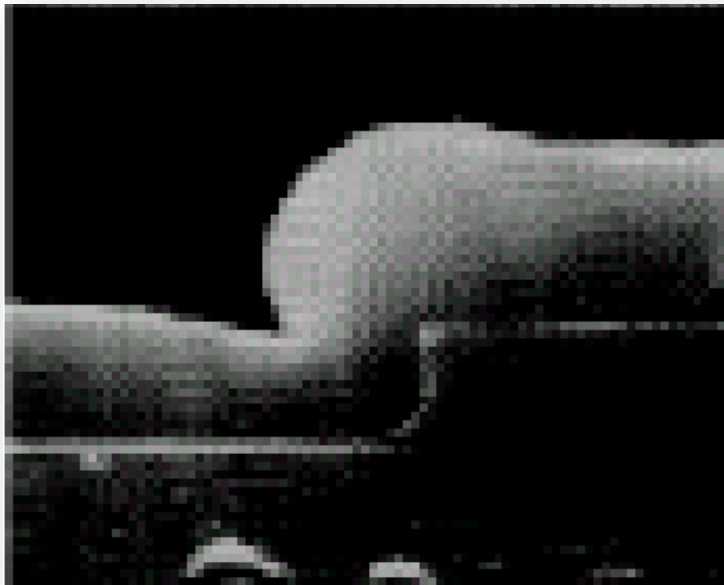


Figura 2.2 Nitruro encapsulado.[74].

Para reactores especializados podemos observar por ejemplo el modelo TEMPRESS que es un reactor que resulta mejor para crecer TEOS y Si₃N₄, este en particular se ha instalado en el Cuarto Limpio del “Laboratorio de Microsistemas y Nanotecnología”, del Departamento de Microelectrónica del INAOE. LPCVD se refiere a un proceso térmico utilizado a base de precursores químicos necesarios para producir y formar una película de grado semiconductor en un sustrato bajo condiciones de baja presión, sin embargo, esto presenta ventajas y desventajas como se muestra en la Tabla 2.1 Tabla de ventajas y desventajas del LPCVD- [74].

Tabla 2.1 Tabla de ventajas y desventajas del LPCVD- [74].

Ventajas	Desventajas
Excelente uniformidad.	Ralentiza la tasa de deposición.
Excelente control del grosor.	Requiere altas temperaturas de más de 600°C.
Excelente pureza	
Buena confianza	
Simple	
Reproducibile	
Capa homogénea	

Para el ejemplo de producir Nitruro de silicio se deben considerar los siguientes parámetros en este equipo, como horno un tubo de cuarzo horizontal para el depósito de Si₃N₄ y de SiO₂ (horno A1)

- Depósito para SiO₂.
 - Parámetros de un proceso típico:
 - Fuente: TEOS – Tetraetilortosilicato Si (OC₂H₅)₄ (grado de pureza: 99.9999%)
 - Flujo del TEOS: 10 – 40 sccm,

- Temperatura: 700 – 710 °C
 - Tasa de deposición: 30 – 80 Å/min
 - Presión de deposición: 300mTorr
 - Substratos: Silicio, III-V's, otros semiconductores, Si₃N₄
 - Depósito para Si₃N₄.
 - Parámetros típicos para el proceso:
 - Gases fuente: Amoniacó (NH₃) y Diclorosilano (DCS, SiH₂Cl₂).
 - Flujos: 20 – 60 sccm
 - Temperaturas: 800 – 810 °C
 - Presiones: 200 – 230mTorr
 - Tasa de deposición= 30 – 40 Å/min
 - Substratos para depósito: Silicio, III-V's, otros semiconductores, SiO₂.
 - Tamaños de las obleas de 3" / 4" y muestras más pequeñas.
 - Sistema de vacío, de ~10 mTorr:
 - Bomba de vacío: (Booster WAU 251-Leybold).
 - Bomba mecánica de aceite (Leybold D65 BCS)
- [18].

2.2.PECVD

PECVD es una técnica bien establecida para depósito de materiales con la creación de una amplia gama de películas, muchos tipos de dispositivos requieren ser creados por PECVD, dispositivos que requieren gran calidad de pasivación o mascarillas de alta densidad.

Técnica

PECVD que por sus siglas en inglés (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), es de tipo crecimiento epitaxial de películas delgadas, (Epitaxial Thin Film Growth), además que CVD, (Chemical Vapor Deposition) equivale al depósito de un sólido a través de vapor químico de una fase gaseosa. En la Tabla 2.3. Comportamiento del Nitruro de Silicio y del Oxido de Silicio en PECVD a base de Silano. [69]., se muestra el comportamiento de Nitruro de Silicio y del Oxido de Silicio, en este caso se tiene un precursor de gases volátiles que reaccionan o se descomponen en un substrato caliente del orden de 400-1200°C, la cinética química consta de lo siguiente:

1. Descomposición de la fase gaseosa.
2. Difusión en la superficie.
3. Absorción física.
4. Difusión a lo largo de la superficie.
5. Descomposición.
6. Desorción de la reacción por productos.

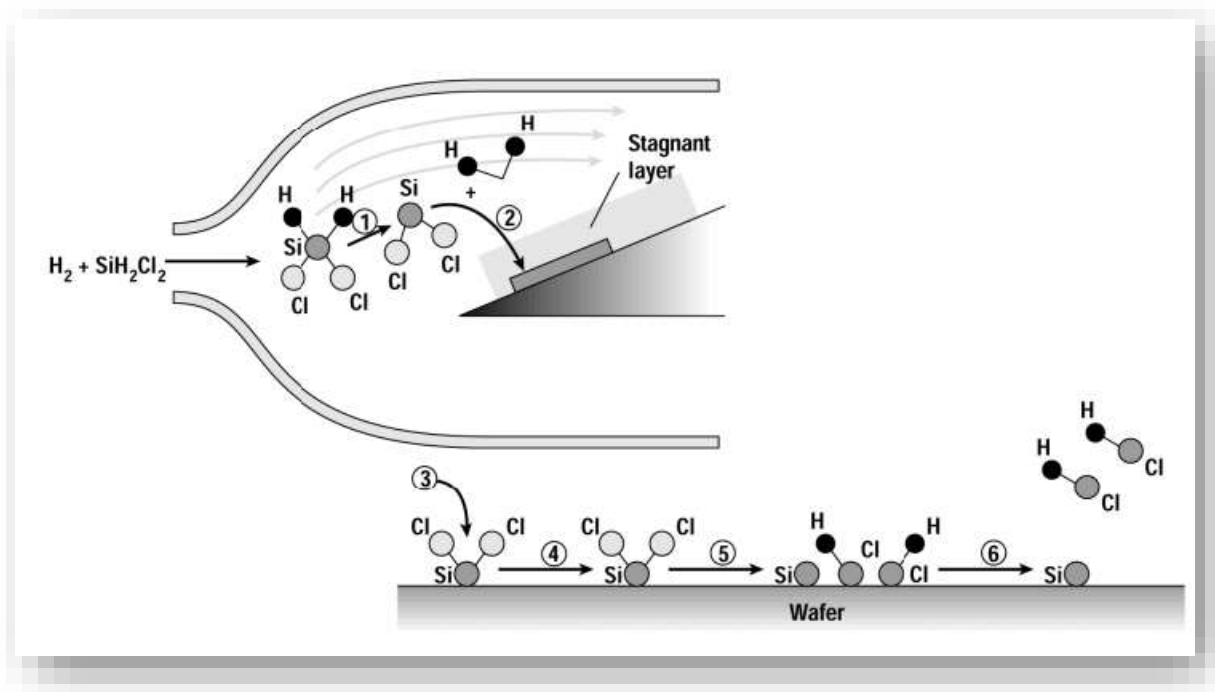


Figura 2.3 Cinética físico-química de un PECVD. [64]

2.3. Película Delgada.

Una película delgada se puede definir en términos generales de la siguiente forma: esta se puede considerar como una capa de material que va desde unos pocos Angstroms hasta varias micras, con aplicaciones en dispositivos electrónicos soportados por semiconductores como son las celdas solares y baterías, también con aplicaciones en recubrimientos ópticos como espejos y recubrimientos antirreflejantes.

Con el sistema PECVD, se tiene un equipo que es capaz de llevar a cabo una reacción haciendo uso de un plasma en lugar de temperatura, por lo que las muestras permanecen a una relativa baja temperatura, ya que el plasma creado proviene de una fuente de ondas electromagnéticas de radio frecuencia.

2.4. Teoría del Plasma.

Con respecto a la teoría del plasma se puede considerar que, teniendo un gas fraccionalmente ionizado, de igual forma se puede considerar un alto contenido de electrones libres, para ello es importante notar que existen dos tipos principales de plasma el denominado Plasma caliente (térmico) cuyo comportamiento se describe por la ecuación $kT > E_{\text{ionización}}$ y un Equilibrio térmico, descrito por la aproximación de $T_e \approx T_{\text{gas}}$. Y por otro lado el Plasma frío, creado por campos eléctricos o radiación, donde no existe equilibrio térmico definido como Equilibrio no térmico, definido por $T_e \gg T_{\text{gas}}$ y un gas fraccionalmente ionizado, y un alto contenido de electrones libres mismos que se puede considerar en dos principales tipos, Plasma Caliente (térmicos) definidos por $kT > E_{\text{ionización}}$, de igual forma se tiene equilibrio térmico mismo que se puede definir con $T_e \approx T_{\text{gas}}$, y por otro lado el plasma frío creado por radiación de campos eléctricos o radiación donde no se tiene equilibrio térmico definido por $T_e \gg T_{\text{gas}}$. [9, 72].

En la Tabla 2.2. Cuadro comparativo de los tipos de reacciones hechas por plasma. [66,69]. se puede apreciar los mecanismos químicos de las reacciones hechas con electrones con respecto a las que se hacen en la superficie.

Tabla 2.2. Cuadro comparativo de los tipos de reacciones hechas por plasma. [66,69].

Reacción	Ecuación General	Ejemplo
Reacciones con Electrones.		
Ionización	$e + A \rightarrow A^+ + 2e$	$e + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2e$
Excitación	$e + A \rightarrow A^* + e$	$e + O_2 \rightarrow O_2^* + e$

Disociación	$e + AB \rightarrow e + A + B$	$e + SiH_4 \rightarrow e + SiH_3 + H$
Ionización Disociativa	$e + AB \rightarrow 2e + A + B$	$e + TiCl_4 \rightarrow 2e + TiCl_3^+ + Cl$
Disociación Adjunta	$e + AB \rightarrow A^- + B$	$e + SiCl_4 \rightarrow Cl^- + SiCl_3$
Reacciones con Superficies.		
Adsorción	$R_g + S \rightarrow R_s$	$CH_2 + S \rightarrow (CH_2)_s$
Sputtering	$A^+ + B_s \rightarrow A + B$	$Ar^+ + Al_s \rightarrow Ar + Al$
Emisión Secundaria de Electrones	$A^+ + S \rightarrow S + e$	$O^+ + S \rightarrow S + e$

Como se mencionó anteriormente el plasma forma una caída de potencial fino en todas las superficies causando un campo eléctrico del plasma hacia la superficie, este se convierte en una carga positiva estas partículas cargadas positivamente son aceleradas hacia la superficie. [67,71]. Tal como se muestra en la Tabla 2.2. Cuadro comparativo de los tipos de reacciones hechas por plasma. [66,69].

Etapas del proceso.

1. Gas precursor y gas portador mezclados en la cámara de reacción
2. Ionización a plasma por campo eléctrico RF
3. Los electrones energéticos disocian las moléculas del gas precursor en radicales libres.
4. Las partículas se mueven al sustrato.
5. Los radicales son adsorbidos en el sustrato (y en las paredes del reactor).

6. Formación de capa

7. La densidad se aumenta por bombardeo de iones.

2.5.Reactor

Se puede esquematizar los pasos del crecimiento en un mecanismo que depende de las condiciones del reactor de igual forma se puede decir que los reactores se pueden clasificar en reactores de paredes frías y de paredes calientes, antes mencionado. [68].

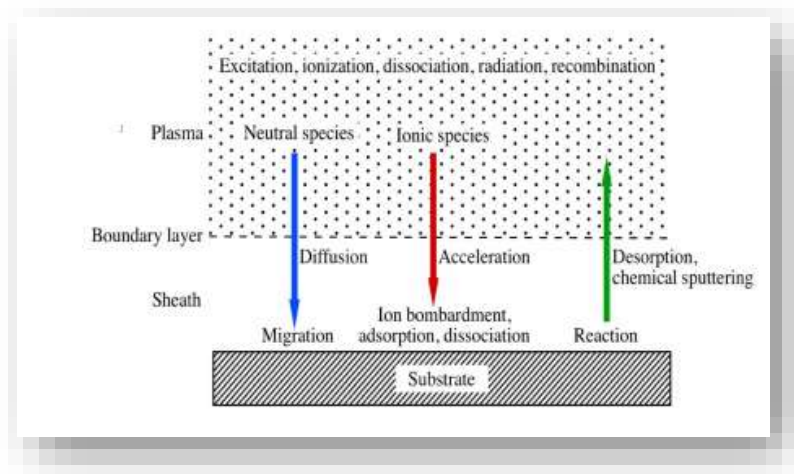


Figura 2.4 Pasos de crecimiento PECVD. [68].

Los pasos de crecimiento se muestran en la Figura 2.4 Pasos de crecimiento PECVD. [68]. Así como la clasificación de los reactores se puede apreciar en la Figura 2.5 Reactor PECVD de paredes calientes y paredes frías respectivamente. [64]. En esta se esquematiza un reactor de ejemplo de paredes frías y de paredes calientes.

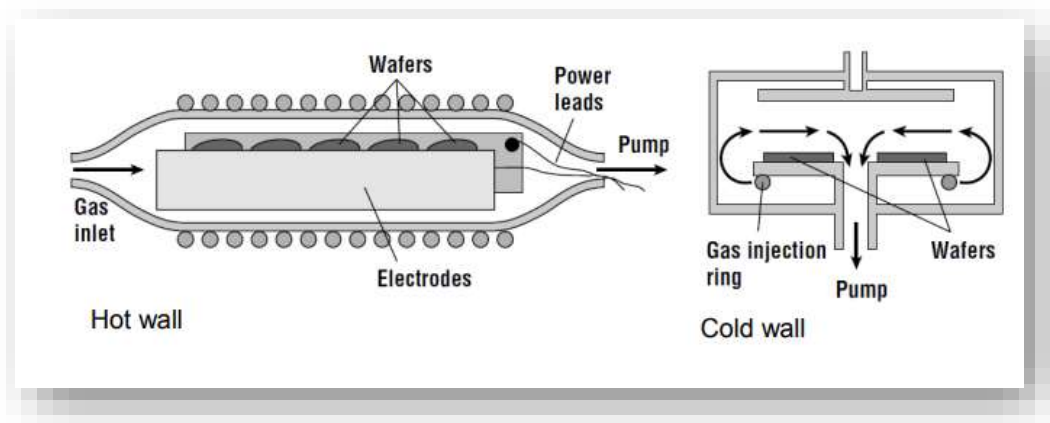


Figura 2.5 Reactor PECVD de paredes calientes y paredes frías respectivamente. [64].

Tabla 2.3. Comportamiento del Nitruro de Silicio y del Oxido de Silicio en PECVD a base de Silano. [69].

	Tasa Deposito	Índice de Refracción	Uniformidad en la Tasa de Deposito	Uniformidad en el Índice de Refracción	Estrés de la Película	Velocidad de grabado del ácido fluorhídrico
Nitruro						
Flujo de Silano	+	++			++ Compresil	
Relación de Gases	-	--		++	+	++
Potencia 13MHz	++	-	--	--	--	
Presión	++		++	++	++ más Tensil	++
Temperatura	-	-?			+	---
Oxido						
Flujo de Silano	++	+	--		++ más Tensil	++
Relación de Gases	-?		-?	-?		
Potencia 13MHz	+	-	++		-- más Compresil	--
Presión	-?		+?	+?		
Temperatura	+	+				---

Se incluye en la Tabla 2.3. Comportamiento del Nitruro de Silicio y del Oxido de Silicio en PECVD a base de Silano. [69]., como se comporta tanto

los nitruros como los óxidos de Silicio depositadas bajo la técnica PECVD hechas a base de silano, de igual forma también mencionaré las ventajas y desventajas del uso de la técnica para el crecimiento del Óxido de Silicio y Nitruro de Silicio, bajo estas condiciones.

2.6. Ventajas del Uso de la Técnica PECVD.

Una de las ventajas de usar reactores de PECVD es por ejemplo la baja temperatura de operación, así como el logro de distintas formas propuestas como se puede apreciar en la siguiente figura.

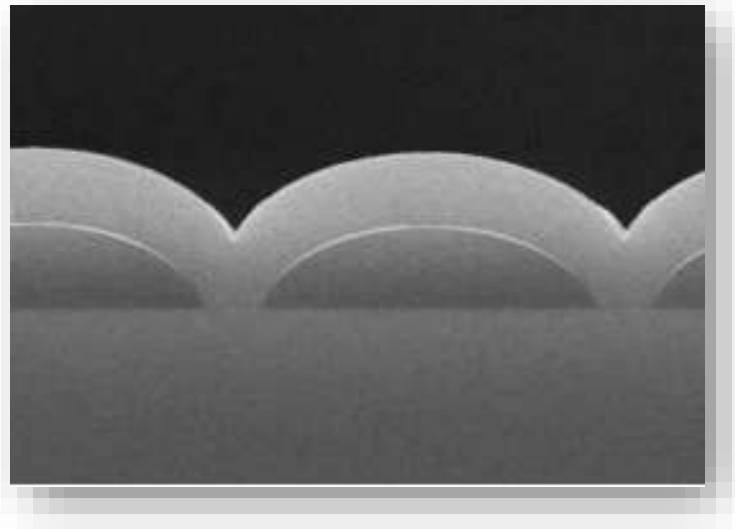


Figura 2.6 Formas resultado de crecimiento por PECVD. [70].

Además de la baja temperatura de funcionamiento también se puede mencionar el revestimiento uniforme de diferentes formas, buena cobertura de pasos, también una alta densidad de empaque duro y ambientalmente estable, tal como se muestra en la Figura 2.6 Formas resultado de crecimiento por PECVD. [70]., variación continua de las características de la película en función de la profundidad, además de una reducción de estrés.

2.7. Inconvenientes del Uso de la Técnica PECVD.

Los precursores y/o subproductos son generalmente tóxicos, además de un alto costo en el equipo, no sin mencionar su capacidad limitada, así como

la contaminación de moléculas precursoras y del gas portador, que generalmente es el Silano (SiH_4) de uso frecuente como fuente de Si.

Capítulo 3 Metodología para depósito del SRSN.

El método LPCVD como técnica de crecimiento, para el primer crecimiento del banco de muestras.

3.1. Comportamiento del material bajo crecimiento CVD.

Como ya se mencionó en capítulos anteriores el Si_3N_4 es un material cerámico no oxidico perteneciente al grupo de las cerámicas técnicas que cristaliza en dos estructuras principales hexagonales modificadas, las fases α y β . [72-76]. Como recientemente se ha constatado, la existencia de una fase cúbica de Si_3N_4 , cuya dureza es próxima a la del diamante y, para su obtención, son necesarias presiones del orden de 15 GPa y temperaturas superiores a los 2200 K. [65], por ello la fase más próxima a bajas presiones es la fase α - Si_3N_4 , es la más estable a baja temperatura, se transforma en la fase β al incrementarse la temperatura. [78] Esta transformación $\alpha \rightarrow \beta$ ocurre a temperaturas superiores de 1400°C y requiere la rotura de enlaces Si-N y una posterior reconstrucción de la estructura mediante procesos de difusión, sea en fase vapor (volatilización-difusión-condensación), o en fase líquida (disolución difusión precipitación). [79].

Cabe destacar que la transformación inversa $\beta \rightarrow \alpha$ se daría si la temperatura estuviera en decremento, sin embargo, esto no ha sido observada. [80], así como las características cristalográficas y las propiedades físicas más relevantes se consideran en la fase α - Si_3N_4 , de esta forma, bajo las condiciones de las técnicas PECVD y LPCVD, a bajas temperaturas obtener un cristal es poco probable más bien se obtendrían redes amorfas, sin embargo, se deberá observar las propiedades químicas, físicas y mecánicas, de la cristalografía nada despreciables, que lo hacen un

material con potenciales aplicaciones en diversos sectores, especialmente en aquellas donde el régimen de trabajo tenga lugar a elevadas temperaturas. [81], el régimen de temperaturas en las que es posible obtener nitruro de silicio cristalino se puede apreciar en la Figura 3.1 Diagrama de equilibrio del sistema Si-Si₃N₄ en función de la presión parcial de nitrógeno y de la temperatura. [82]., por otro lado, las propiedades más destacables de este material a dichas temperaturas son:

- Resistencia a la oxidación, atribuida a la formación de las capas superficiales pasivadoras de sílice.
- Buena estabilidad química.
- Buena estabilidad térmica.

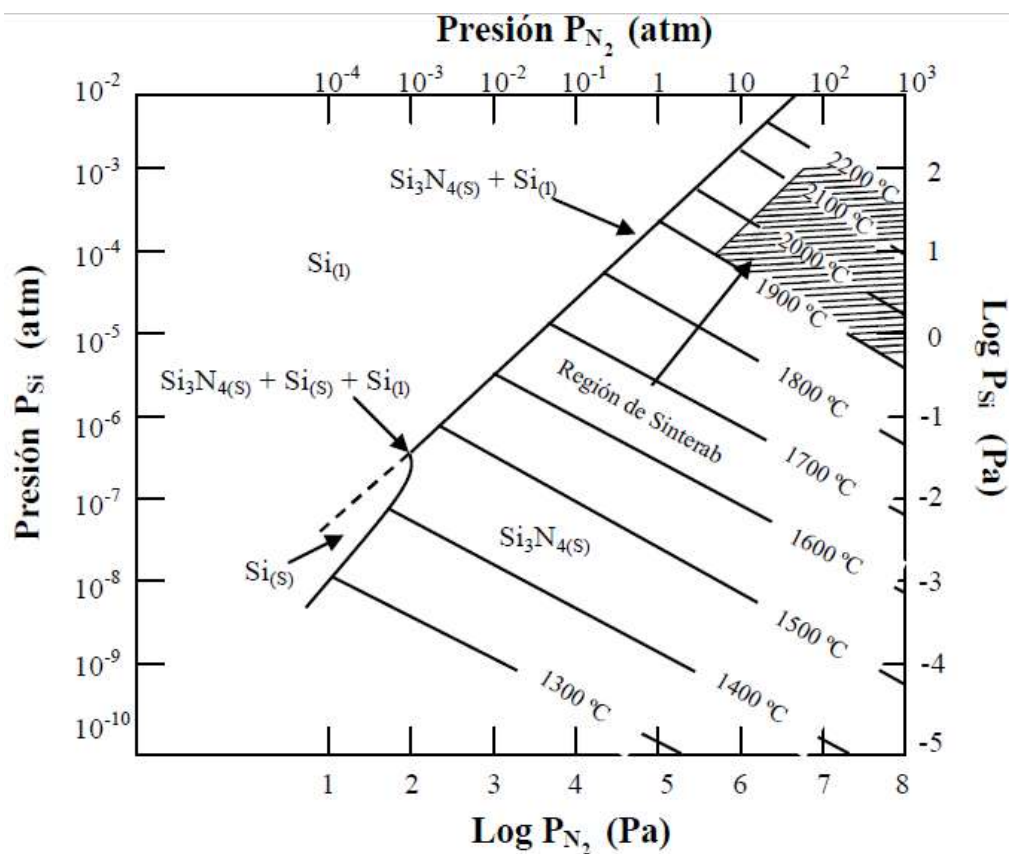


Figura 3.1 Diagrama de equilibrio del sistema Si-Si₃N₄ en función de la presión parcial de nitrógeno y de la temperatura. [82].

3.2. Técnica LPCVD

Es posible tener crecimiento de películas de SRSN, por la técnica LPCVD, a “baja” temperatura relativamente, tomando como referencia los reportes anteriores a este, debido a que las temperaturas mínimas reportadas hasta el momento han sido de hasta 750°C, como mínimo, por lo que resulta interesante saber cómo se comporta un depósito a temperaturas menores a esta, esto es importante si se pretende conservar una unión p-n de una celda solar en la que se pretenda implantar de forma masiva o comercial.

Por otro lado, se han obtenido buenos resultados con los tratamientos térmicos, sin embargo, de igual forma esto puede aumentar la concentración de hidrógeno que generalmente resulta inconveniente para el desempeño de la celda, por lo que de igual forma se pretende crear el primer banco de muestras con y sin tratamiento térmico y observar su comportamiento, y en el segundo banco no se le aplicará el tratamiento térmico.

El objetivo de este primer banco de muestras es mejorar la calidad de la película para que finalmente en las celdas esto podría verse reflejado en mejorar la eficiencia Shockley y Queisser, y así mismo lograr el efecto de Down-Conversion (DC) y Down Shifting (DS), estas son las capas ópticas que se buscan montar sobre la superficie de cualquier celda solar de primera generación, buscando que finalmente se pueda incrementar potencialmente su eficiencia. [76], el efecto de estas capas es mejorar el desempeño de una celda solar de unión PN simple, a través del SRSN. [83], Nitruro de Silicio enriquecido, (SiNx o SRSN Silicon Rich Silicon Nitride, por sus siglas en inglés).

Se utiliza la técnica LPCVD ya que ha sido reportado el uso de esta técnica para obtener nitruros, a través de la introducción de silano y amoniaco en un tubo horizontal a temperaturas de 700°C a 900°C del substrato [83], sin embargo, se utilizarán temperaturas cercanas a la menor, utilizada normalmente, esta técnica a diferencia de otros procesos CVD es que nos brinda una excelente uniformidad del grosor y pureza, una alta

confiabilidad, homogeneidad de las capas depositadas y una alta reproducibilidad. [84].

3.3. Técnica PECVD

PECVD es un método de fabricación para el depósito de películas delgadas en un sustrato, además es utilizado para depositar SiO_2 , Si_3N_4 (Si_xN_y), $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$, películas de Si amorfo (a-Si) y SRSN, en este método de CVD, el plasma es agregado, en una cámara de deposición con gases reactivos para crear la película deseada en el sustrato.

El plasma contiene gas ionizado con un contenido alto de electrones libres cerca del 50%, llamados térmicos y el otro 50% llamados fríos, es por ello que se puede utilizar temperaturas bajas en el rango de 100°C a 400°C . [77-79, 85].

En cuanto al proceso para la generación de Nitruro de Silicio empleando precursores gaseosos, se caracterizan por actuar como un buen almacén de especies reactantes y suministrar las especies reactantes de manera controlada cuando se calientan en el rango de temperaturas de 160°C a 550°C .

3.4. Proceso 1 Experimental LPCVD

En este proceso se pretende revisar cómo se comportan las películas de SRSN variando el Ro_N , y manteniendo una temperatura fija de 720°C , para así después aplicar un tratamiento térmico a 900°C , los Ro_N propuestos son el 4, 10, 15, 20, 25 y 80, y así evaluar su desempeño y proceder con el mejor resultado al siguiente proceso experimental bajo la misma técnica de LPCVD.

Limpieza

Limpieza de todas las muestras. RCA I y RCA II.

- a. Enjuague con agua desionizada (tres veces).

- b. Aplicar RCA I durante 15 minutos. Sumergir las muestras en una combinación de hidróxido de amoníaco con peróxido de hidrógeno.
- c. Enjuagar con agua desionizada (tres veces).
- d. Aplicar RCA II durante 15 minutos. Sumergir las muestras en una combinación de peróxido de hidrógeno con ácido clorhídrico.
- e. Enjuagar con agua desionizada (tres veces).
- f. Enjuagar con un Sistema de alta resistividad durante 10 minutos (súper Q).
- g. Secado centrífugo.

Depósito

Depósito de películas (horno de 2 pulgadas)

Estabilizar los gases reactivos, introducir las muestras dentro del horno a 720 °C con un programa que se muestra en la Tabla 3.1 Relación del R_{O_N} con el índice de refracción. Fuente: [Propia]., para ello se partió de un flujo de gases reactivos según la ecuación 3.1 que representa la relación de gases precursores.

$$R_{O_N} = \frac{NH_3}{SiH_4} \quad \text{Ec. (3)}$$

Producir una película de SRSN con un grosor de cerca de los 35.00 nm, bajo las siguientes condiciones además de retirar las muestras lentamente para evitar oxidación.

Muestras

Tabla 3.1 Relación del R_{O_N} con el índice de refracción. Fuente: [Propia].

Muestra	NH ₃	SiH ₄	Ro _N	RATE (nm/min)	INDICE DE REFRACCIÓN
LPC01	2.00	0.50	4	37.5	2.00
LPC02	7.00	0.70	10	32.5	2.19
LPC03	15.75	1.05	15	31.9	2.16
LPC04	28.00	1.40	20	24	2.21
LPC05	43.75	1.75	25	30	2.15
LPC06	40.00	0.50	80	5	1.98

Se puede apreciar en la Figura 3.2. Tasa de crecimiento contra relación de gases precursores (RON). que la muestra con mejor tasa de crecimiento fue LPC01 (37.5nm/min), que corresponde a una relación de gases precursores de 4, misma que se tomará como referencia para el siguiente proceso, como se profundizará más adelante.

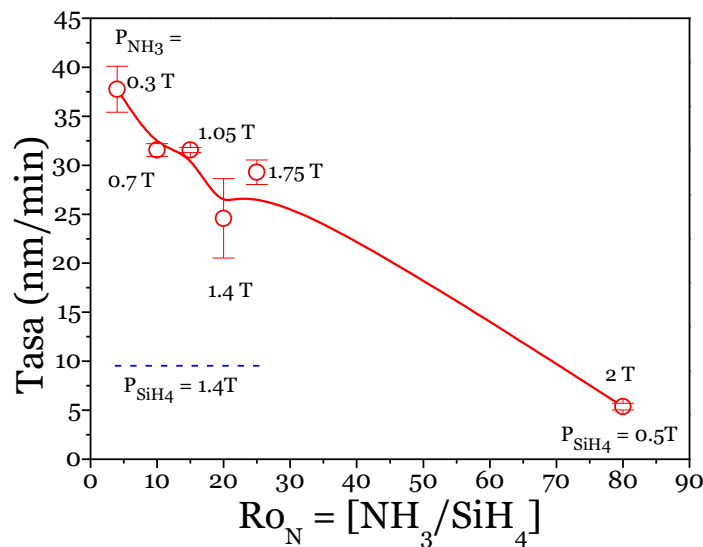


Figura 3.2. Tasa de crecimiento contra relación de gases precursores (Ro_N).

3.5. Proceso 2 Experimental LPCVD

En este proceso se pretende revisar cómo se comportan las películas de SRSN con una relación de gases precursores (Ro_N) de 4, debido a que presenta la mejor tasa de crecimiento, y con el uso de temperaturas “bajas”, tales como 600°C, 650°C, 700°C y 720°C, para evaluar su desempeño óptico

y morfológico y esperando tengan buena tasa de crecimiento como lo probó este R_{ON} , sin tratamientos térmicos para evaluar los resultados, ya que como se había comentado en capítulos anteriores de esta forma se someterá a menos estrés y difusión sobre la unión PN, en la que se requiera implantar.

Limpieza

Limpieza de todas las muestras. RCA I y RCA II.

- a. Enjuague con agua desionizada (tres veces).
- b. Aplicar RCA I durante 15 minutos. Sumergir las muestras en una combinación de hidróxido de amoníaco con peróxido de hidrógeno.
- c. Enjuagar con agua desionizada (tres veces).
- d. Aplicar RCA II durante 15 minutos. Sumergir las muestras en una combinación de peróxido de hidrógeno con ácido clorhídrico.
- e. Enjuagar con agua desionizada (tres veces).
- f. Enjuagar con un Sistema de alta resistividad durante 10 minutos (súper Q).
- g. Secado centrifugo.

Depósito

Depósito de películas (horno de 2 pulgadas)

Bajo los siguientes diales del horno mismo que se anexan a continuación, se puede describir el perfil del horno, en la siguiente tabla se puede observar el desempeño del horno LPCVD para las pruebas propuestas de 600°C, 650°C, 700°C y 750°C, así como sus degradaciones de temperatura a lo largo del tubo.

Tabla 3.2 Diales de control del horno LPCVD. Fuente: [Propia].

Distancia cm	Diales de control			
	742/650/730	767/672/742	673/591/663	623/535/613
	700°C	720°C	650°C	600°C
30	639	645	622	560
35	712	725	652	609
40	735	749	672	629
45	731	746	674	626
50	705	726	653	603
55	700	722	651	600
60	700	721	650	600
65	700	720	650	600
70	704	719	650	599
75	711	721	651	600
80	718	725	653	602
85	732	736	657	611
90	754	761	679	635
95	745	751	670	622
100	703	706	640	583

3.6. Curvas del perfil del horno.

Cabe mencionar que, para poder llevar a cabo los depósitos de los nitruros de Silicio enriquecidos, es necesario considerar los diales de control como se puede apreciar en la Tabla 3.2 Diales de control del horno LPCVD. Fuente: [Propia]. Así como en la Figura 3.3 Diales de control del horno LPCVD. Fuente: [Propia]. Para de este modo obtener los diferentes perfiles de temperatura dentro del horno LPCVD como a continuación se presentan.

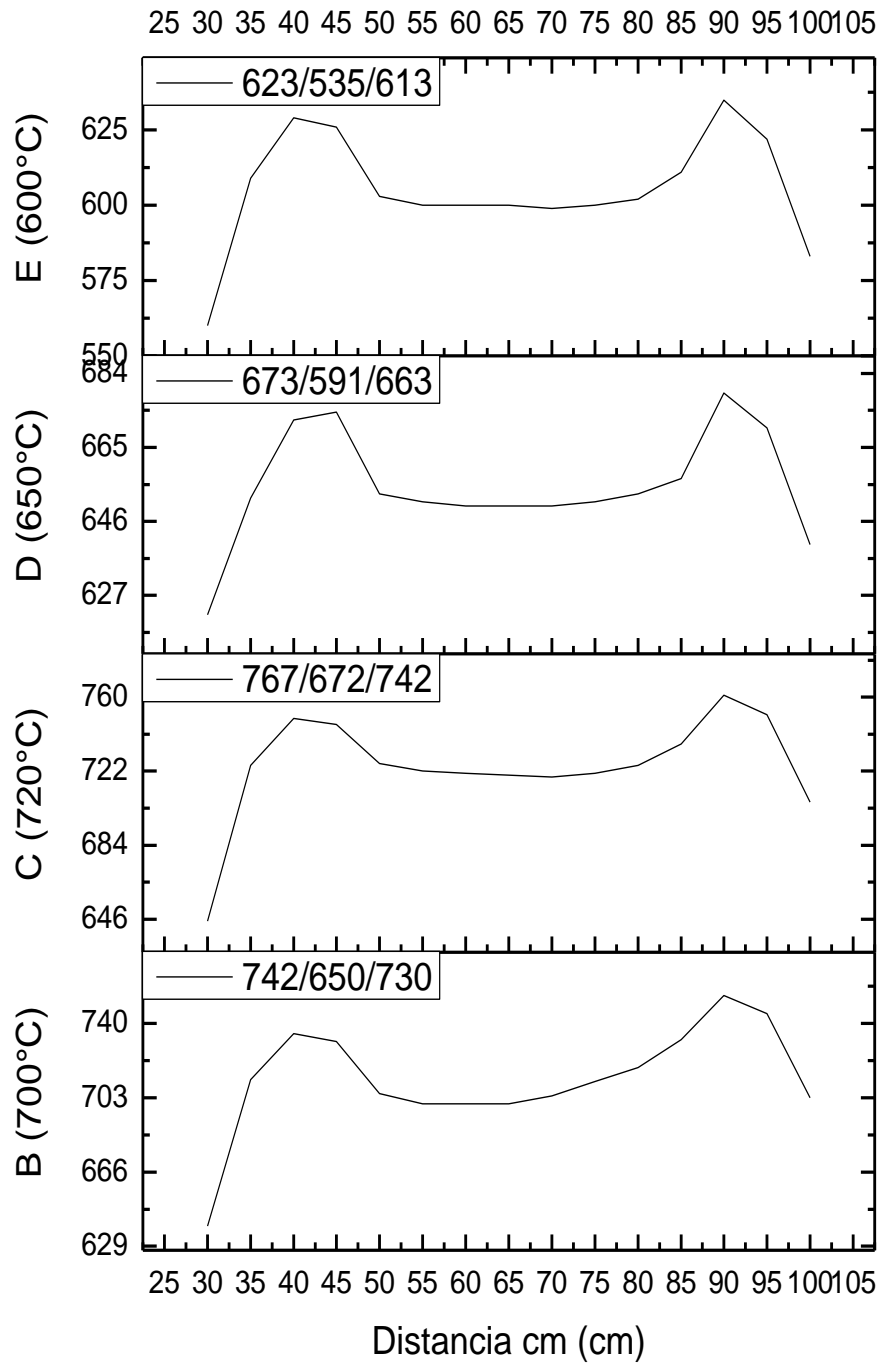


Figura 3.3 Diales de control del horno LPCVD. Fuente: [Propia].

Estabilizar los gases reactivos, introducir las muestras dentro del horno bajo diferentes temperaturas, con un flujo de gases reactivos según la ecuación 3 mencionada anteriormente:

$$Ro_N = \frac{NH_3}{SiH_4}$$

Muestras

Tabla 3.3 Proceso 2 para muestras crecidas por LPCVD. Fuente: [Propia].

Muestra	Substrato	Ro	Grosor esperado	Temperatura	Tiempo de Crecimiento
LP1	2 " N+ (2.0 Ω•cm)	4.00	50 nm	600°C	5 min
LP2	CUARZO	4.00	50 nm	600°C	5 min
LP3	2 " N+ (2.0 Ω•cm)	4.00	50 nm	650°C	5 min
LP4	CUARZO	4.00	50 nm	650°C	5 min
LP5	2 " N+ (2.0 Ω•cm)	4.00	50 nm	700°C	5 min
LP6	CUARZO	4.00	50 nm	700°C	5 min
LP7	2 " N+ (2.0 Ω•cm)	4.00	50 nm	720°C	5 min
LP8	CUARZO	4.00	50 nm	720°C	5 min

$$Ro_N = \frac{NH_3}{SiH_4} = \frac{2.00T}{0.50T} = 4. \quad \text{Ec. (4)}$$

Producir una película de SRSN con un grosor esperado de aproximadamente de 50 nm, con la tasa de crecimiento más rápida se diseña el proceso contenido en la Tabla 3.3 Proceso 2 para muestras crecidas por LPCVD. Fuente: [Propia]. como se muestra en la ecuación 3.2 que determina la relación que se usará para generar el proceso mostrado en la tabla, donde las 4 muestras de alta resistividad tipo Si N = 1-10 Ω•cm. Tamaño: obleas de 4 cm², para proceso LPCVD, 4 muestras de Cuarzo. Tamaño: obleas de 4 cm², para el proceso LPCVD, bajo las siguientes condiciones además de retirar las muestras lentamente para evitar oxidación.

Se muestra en la Figura 3.4 Aspecto de las muestras obtenidas por LPCVD con el proceso 2., se puede apreciar el aspecto de las muestras, y el cambio de coloración conforme se fue aumentando la temperatura en el proceso de cada una.

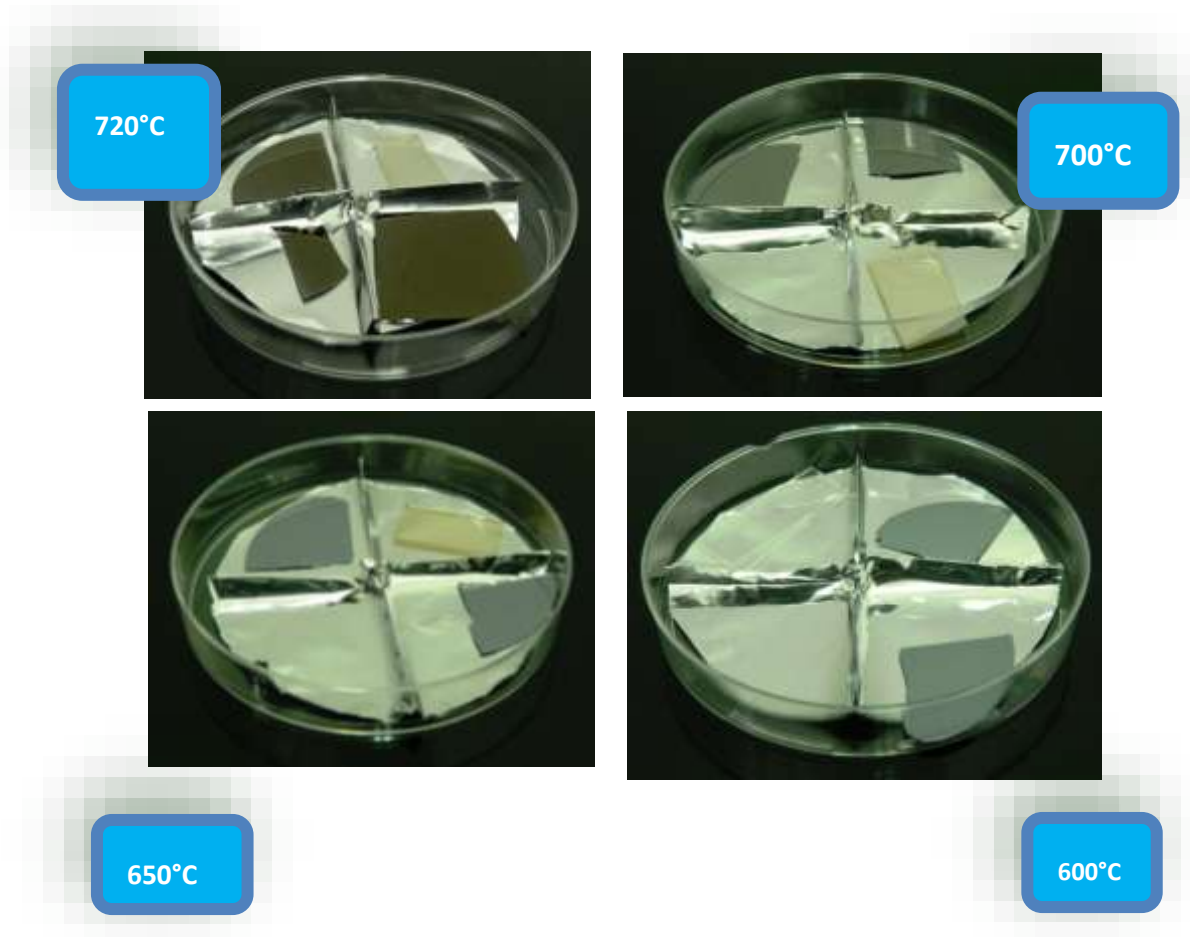


Figura 3.4 Aspecto de las muestras obtenidas por LPCVD con el proceso 2.

3.7. Buscado el Espesor Óptimo.

De acuerdo a los artículos publicados por otros autores previamente se puede considerar detalles adicionales, que pueden ser tomados en cuenta para perfeccionar los procesos realizados, con respecto al espesor y su dependencia con el índice de refracción para lograr una capa activa antirreflejante, donde el índice de refracción multiplicado por el espesor afecta la eficiencia de la celda, cómo se puede aprecia incluso en cuestiones

eléctricas como la densidad de corriente [86-88] y otros resultados eléctricos relevantes Duttagupta [89],

Fue posible encontrar una relación entre el espesor y el índice de refracción óptico óptimo, esto puede promover una capa ópticamente activa, donde el índice de refracción óptimo será de 1.9, mismo que promueve una mejor transmisión de fotones.[89].

De este modo como se muestra en la Figura 3.5 Densidades de corriente de saturación J_0 medida de capas texturizadas pasivadas n^+ de SiN_x , antes y después del crecimiento. [89]., de acuerdo a esta el índice de refracción de 1.9 tiene más densidad de corriente, por lo que este será el índice de refracción que se establece como objetivo durante la presente tesis.

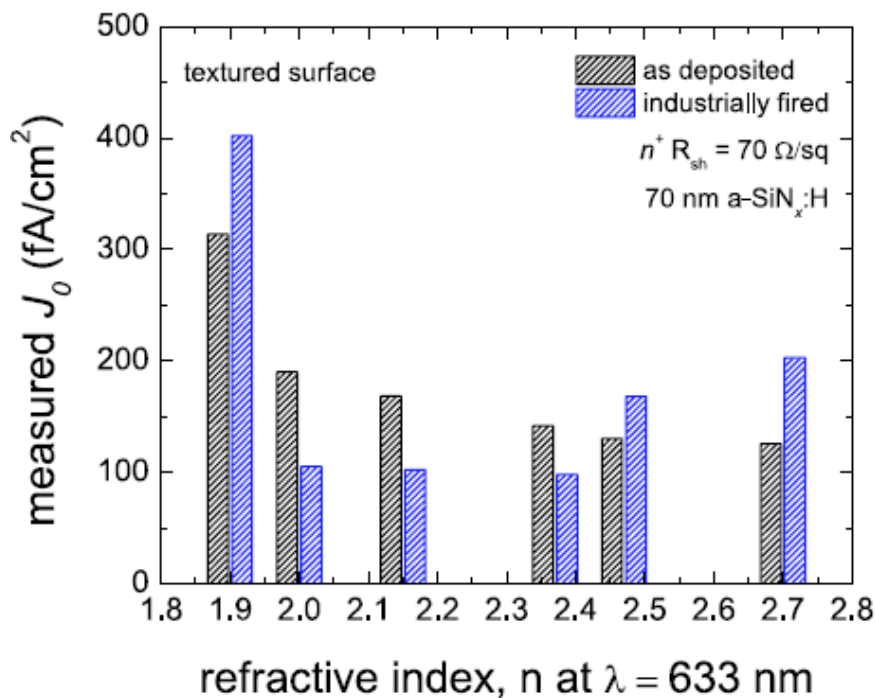


Figura 3.5 Densidades de corriente de saturación J_0 medida de capas texturizadas pasivadas n^+ de SiN_x , antes y después del crecimiento. [89].

3.8.La Rugosidad Media Cuadrática y su dependencia con la reflectancia.

Del mismo modo en lo que se refiere a las propiedades ópticas, motivo de la investigación, se considera la relación que existe entre la rugosidad y la reflectancia, según los autores D.Murias y M.Moreno, [90], y en busca de la menor reflectancia, se concluyó que cierta rugosidad es un parámetro “clave”, la reducción del promedio de la reflectancia a valores tan bajos como 2.9%, en la región del visible del espectro electromagnético, estos valores de reflectancia son mucho más bajos que los producidos por las propias obleas de c-Si texturizadas por “Wet Chemical Solutions”, [91].

Esto se puede observar en la tabla original, del propio artículo, traducida al español, Tabla 3.4. Parámetros de nueve procesos de texturizado de c-Si usando un plasma SF₆/O₂, variando la temperatura del electrodo.[90].

Tabla 3.4. Parámetros de nueve procesos de texturizado de c-Si usando un Plasma SF₆ / O₂, variando la temperatura del electrodo.[90].

Numero de Proceso	RF Potencia (Ws)	Presión (mT)	Temperatura (°C)	Reflexión Promedio (%)	Rugosidad Sa (nm)
T1	75	5	19	28.2	5.9
T2	75	5	17	27.2	4.3
T3	75	5	15	27.0	3.9
T4	75	5	13	25.8	2.9
T5	75	5	11	11.4	4.6
T6	75	5	9	10	4.9
T7	75	5	7	9.5	7.3
T8	75	5	5	3.3	5.9
T9	75	5	2.5	2.9	5.8

Se puede apreciar que la relación de la mínima reflexión se puede atribuir a valores de la rugosidad promedio (Sa) [nm] cuyos valores corresponden a 5.8nm y 5.9nm con una correspondiente reflexión promedio de 2.9% y 3.3% respectivamente. [90].

Así mismo las temperaturas a las que se somete la película ARC, tienen una dependencia con el promedio de la reflectancia, donde se observa que para bajas temperaturas a las que se sometería dicha celda mejoran a baja temperatura de exposición por debajo de 5°C, el promedio de reflectancia es muy bajo, como se muestra en la Figura 3.6 Reflectancia como función de la temperatura del sustrato. [91].

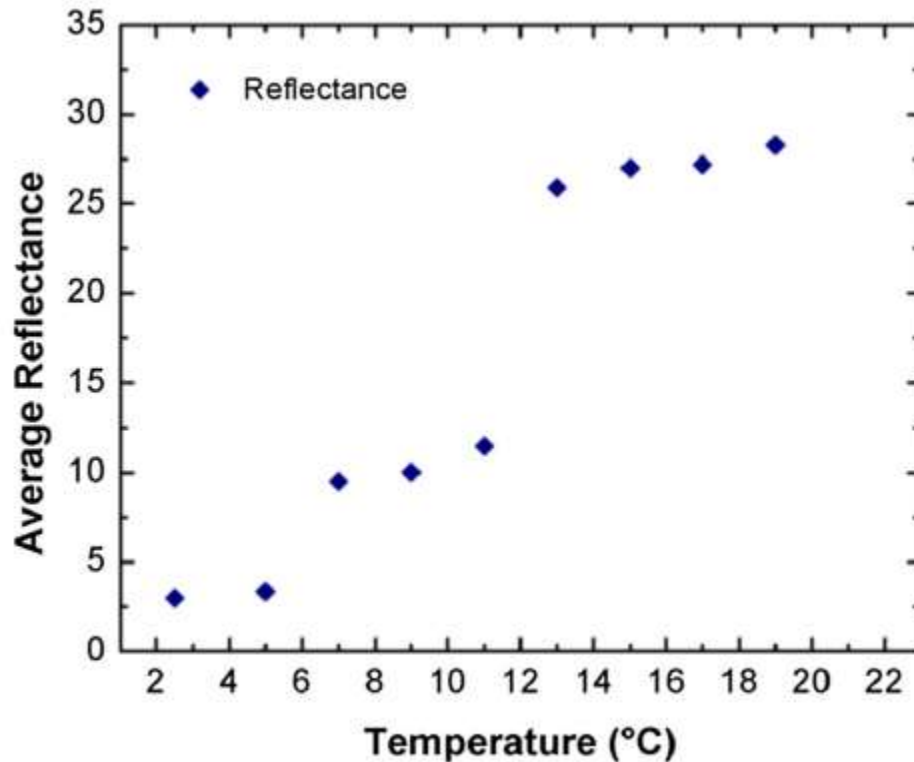


Figura 3.6 Reflectancia como función de la temperatura del sustrato. [91].

3.9. Espesor óptimo en función de la ecuación de Fresnel.

Cuando se consideró el horno de LPCVD de 2 pulgadas y 4 pulgadas del proceso 1 y 2 respectivamente, donde se colocaron las muestras de Silicio 2"N+ ($2.0 \Omega \cdot \text{cm}$) y Cuarzo, la temperatura fijada, así como las relaciones de gases precursores, se calcularon con la intención de controlar el índice de refracción a través del espesor de la película antirreflejante, por ello se considera la ecuación de Fresnel.

Ya que mantener el espesor óptimo contribuye a emisión sobre el rango de energía de Down Conversion y se pueda considerar una película antirreflejante (ARC), y además con tendencia hacia el azul, por lo que se calcula, el espesor óptico óptimo T_{arc} .

$$R = |1 - T| = \frac{n_1 \cos^2 \delta_1 + n_0 \sin^2 \delta_1}{n_1 \cos^2 \delta_1 + n_0 \sin^2 \delta_1}, \quad \text{Ec. (5)}$$

Conocida como la Ley de Snell, Donde:

$$R = \text{Coeficiente de Reflexión}$$

$$T = \text{Coeficiente de Transmisión}$$

$$n_0 = \text{Índice de Refracción del aire.}$$

$$n_1 = \text{Índice de Refracción de la película.}$$

$$\delta_1 = \text{Ángulo de Incidencia.}$$

De la ecuación 5, se desprende que:

$$\frac{\delta_1 \lambda}{2\pi} = n_{arc} t_{arc}$$

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_{arc} t_{arc},$$

Donde δ_1 es la diferencia de fase entre la capa antirreflejante, y el sustrato, tomando λ la longitud de onda incidente, n_{arc} es el índice de refracción de la capa, t_{arc} es el espesor de la misma, usando $\delta_1 = \frac{1}{2}\pi$ (90°), y sustituyendo se obtiene la ecuación 6 que:

$$\frac{\lambda}{4n_{arc}} = t_{arc}, \quad \text{Ec. (6)}$$

De la ecuación 6 y usando el índice de refracción óptimo calculado, n_{arc} , se obtiene la ecuación 7.

$$n_{arc} = \sqrt{n_0 n_s}, \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde n_{arc} es el índice de refracción de la película SRSN y n_0 es el índice de refracción del aire y n_s es el índice de refracción del sustrato (silicio) en este caso, nos queda:

$$n_{arc} = \sqrt{1.0002926 \cdot 4.01}$$

$$n_{arc} = 2.002791$$

Y considerando nuevamente ecuación (6), para obtener el espesor óptimo con el efecto red-Shift (Down Conversion), en el espectro visible, usando la longitud de onda de los resultados de fotoluminiscencia, como $\lambda = 478.1nm$.

$$\frac{\lambda}{4n_{arc}} = t_{arc},$$

$$\frac{478.1nm}{4(2.002791)} = t_{arc},$$

$$\frac{478.1nm}{8.011164} = t_{arc},$$

$$t_{arc} = 59.6756nm.$$

Por lo tanto, el espesor óptimo de la película para 478.1nm debe ser de:

$$t_{arc} \approx 60nm.$$

Capítulo 4 Resultados y Observaciones

Los resultados obtenidos de los dos diferentes procesos realizados para LPCVD denominados Proceso 1 LPCVD y Proceso 2 LPCVD, se muestran en el siguiente orden:

Proceso 1 LPCVD.

- Elipsometría
- FTIR Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.
- Fotoluminiscencia.

Proceso 2 LPCVD.

- Elipsometría.
- FTIR Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.
- Fotoluminiscencia.
- EDS Espectroscopia de Energía Dispersiva.
- AFM Atomic Force Microscope o microscopio de fuerza atómica.

De esta forma, se pretende mostrar los resultados que contribuyeron para encontrar las condiciones ideales de emisión y características físicas propias para la emisión deseada, así como el control del índice de refracción.

El Proceso 1 LPCVD tuvo como principal objetivo buscar una relación de gases precursores " Ro_N " que tuviera la mejor tasa de crecimiento aun cuando esto no represente los mejores resultados de fotoluminiscencia y por otro lado, el Proceso 2 con Ro_N fijo de 4, pero a diferentes temperaturas, considerando investigaciones reportadas hasta el momento, que por muy baja se han utilizado a razón de 720°C, por lo que este proceso incorpora como innovación temperaturas de 700°C, 650°C y 600°C, de este modo con

respecto a los resultados del proceso 1 se tiene la relación de gases para el primer proceso de LPCVD, que se muestra en la Tasa de crecimiento contra relación de gases precursores (Ro_N). Tasa de crecimiento contra relación de gases precursores (Ro_N). se obtiene que la mejor relación de gases precursores es la de 4, en virtud de que se busca tener la mejor tasa de crecimiento, la cual está por arriba de los 35nm/min, esto se puede ver claramente a continuación.

4.1.PROCESO 1 (LPCVD)

Resultados de Elipsometría del Proceso 1.

La Figura 4.1 Relación del índice de refracción con Ro_N . Se muestra la gráfica que ilustra la relación que guarda el índice de refracción con la relación de gases Ro_N .

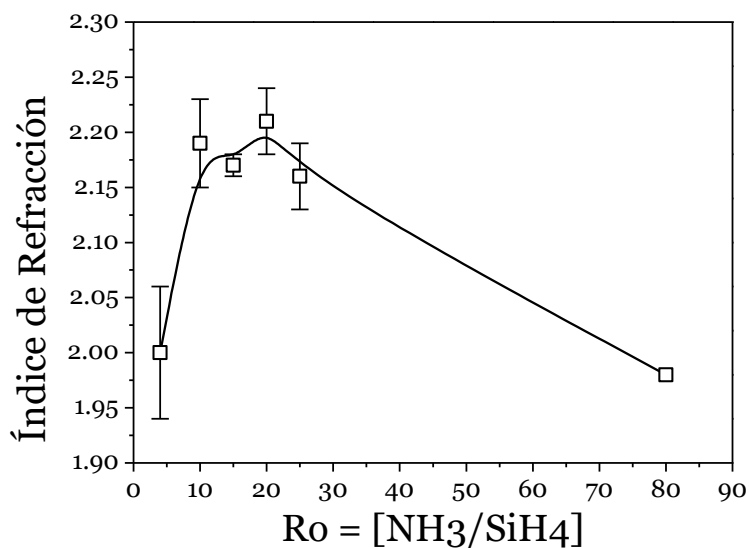


Figura 4.1 Relación del índice de refracción con Ro_N .

Espectros de Absorbancia (FTIR) del Proceso 1.

En la Figura 4.2 Espectro de FTIR de las películas de SRSN (as-deposited)., en ella se presentan los espectros de absorbancia en las

películas SRSN sin recocer, donde se pueden observar los picos característicos del SRSN Hidrogenado.

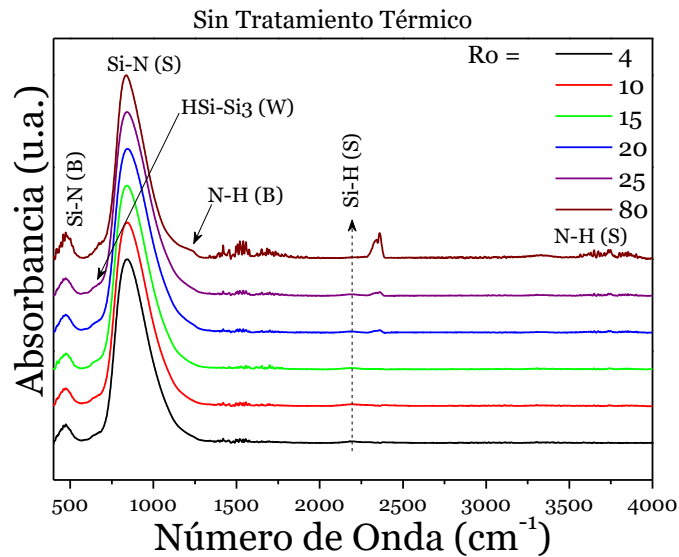


Figura 4.2 Espectro de FTIR de las películas de SRSN (as-deposited).

En la Figura 4.3 Espectro de FTIR de las películas de SRSN (Annealed a 900°C)., se observa que desaparecen los picos característicos de los enlaces Si-H and N-H “stretching peaks” (2210 and 3315 cm^{-1}) mientras que aparece un pico alrededor de 2300 cm^{-1} , mismo que está relacionado con el enlace $\text{N}\equiv\text{N}$.

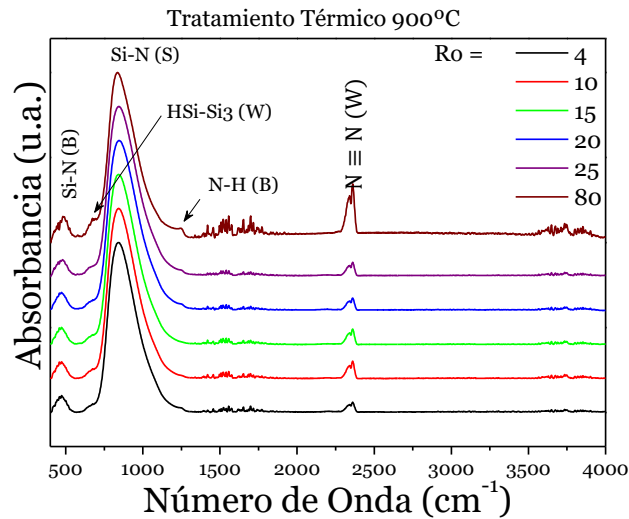


Figura 4.3 Espectro de FTIR de las películas de SRSN (Annealed a 900°C).

Espectro de Fotoluminiscencia del Proceso 1.

Los resultados para estas muestras se muestran en la Figura 4.4 Espectro de excitación de fotoluminiscencia, de películas sin tratamiento térmico (as-deposited)., que corresponden a las películas de SRSN donde se observa un amplio espectro de excitación en el rango de longitudes de onda de 250 a 400 nm, en particular cuando $Ro_N=80$, el espectro se recorre hacia menores longitudes de onda iniciando desde 230. En la Figura 4.5 Espectro de excitación de fotoluminiscencia, de películas con tratamiento térmico (annealed a 900°C)., se muestran resultados con otras relaciones Ro_N , mismos que también mostraron una banda de excitación similar en el UV, aunque se presenta un decremento en la intensidad de excitación, estas son las muestras que carecen de tratamiento térmico. (as-deposited).

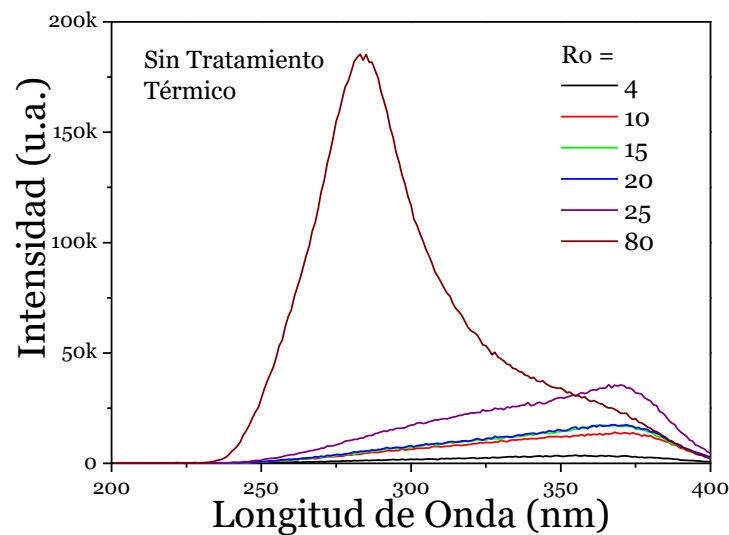


Figura 4.4 Espectro de excitación de fotoluminiscencia, de películas sin tratamiento térmico (as-deposited).

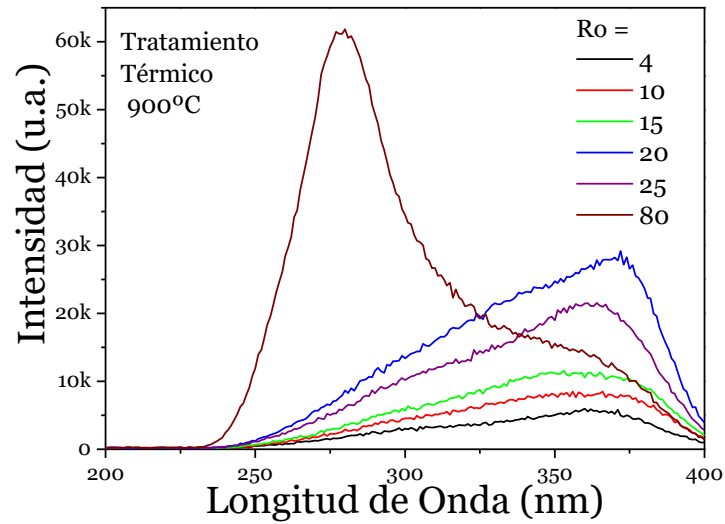


Figura 4.5 Espectro de excitación de fotoluminiscencia, de películas con tratamiento térmico (annealed a 900°C).

Así mismo se procede a hacer las pruebas de emisión de fotoluminiscencia para ambos tipos de muestras, se muestra en la Figura 4.6 Espectro de emisión de fotoluminiscencia de películas sin tratamiento térmico.

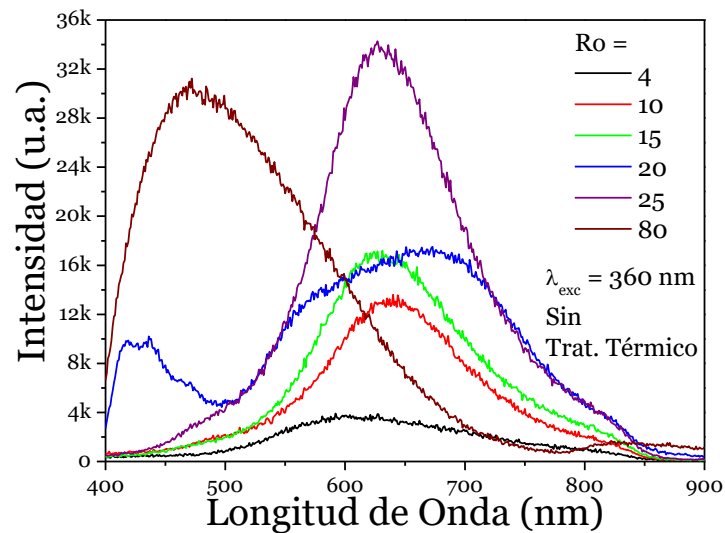


Figura 4.6 Espectro de emisión de fotoluminiscencia de películas sin tratamiento térmico.

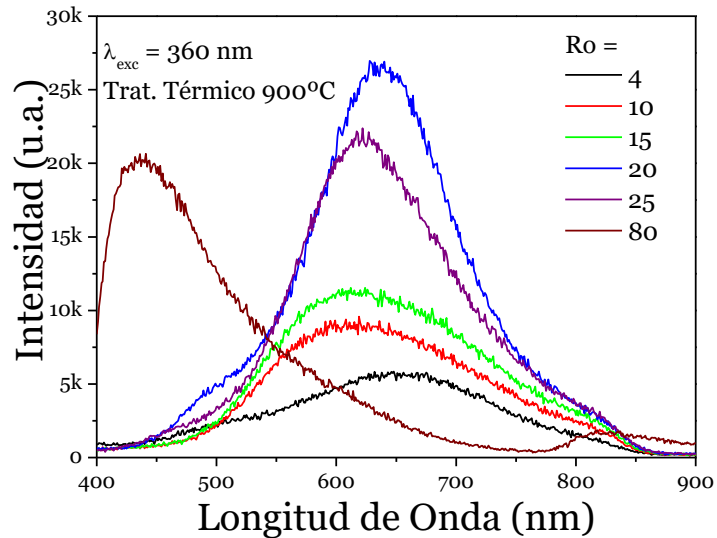


Figura 4.7 Espectro de emisión de fotoluminiscencia de películas con tratamiento térmico.

Finalmente, en la Figura 4.7 Espectro de emisión de fotoluminiscencia de películas con tratamiento térmico., se puede apreciar con respecto a este banco de pruebas del primer procedimiento se tiene, que las películas de SRSN sin recocido mostraron una transmitancia alrededor de 40 a 95 % en la región del visible al infrarrojo cercano de (400 a 900 nm), en general, las películas mostraron una transmitancia nula en el rango del ultravioleta, la película de SRSN₈₀ mostró una transmitancia superior al 80% en el rango del visible desde los 400 nm hasta los 730 nm, tal como se muestra a continuación.

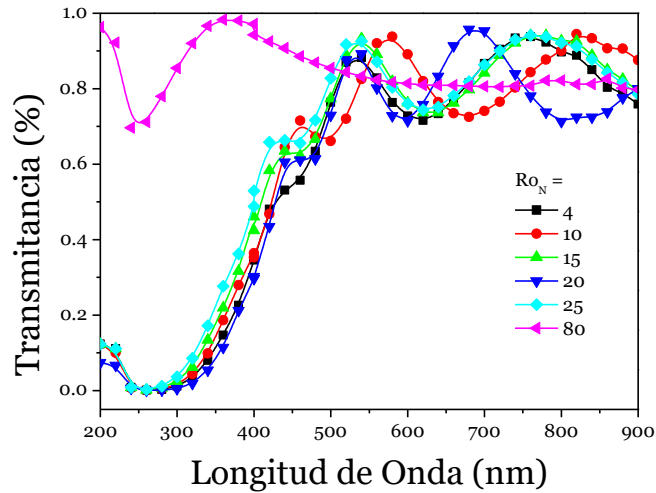


Figura 4.8 Espectro de transmitancia de películas sin tratamiento térmico.

4.2.PROCESO 2 (LPCVD)

Resultados de Elipsometría Proceso 2.

- En la Tabla 4.1 Resultados de Elipsometría de todas las muestras., se muestran las mediciones de elipsometría empleando un elipsómetro nulo Gaertner L117 con láser de He-Ne con longitud de onda de 632.8 nm y potencia de 2 mW. en las instalaciones del INAOE.
- De igual forma en la Tabla 4.2. Resultados de Elipsometría para n_f , se muestran los resultados del índice de refracción donde se aprecia una tendencia de a mayor temperatura mayor grosor.
- La diferencia de las lecturas es debida al programa fijando el n_f en 2.00, nos arrojó el $thick_{fixd}$, y el otro dato es el $thick_{calc}$.

Tabla 4.1 Resultados de Elipsometría de todas las muestras.

Temperatura	Grosor (Thickness) (nm) 1	Grosor promedio (Thickness Mean) (nm)	Grosor (Thickness) (nm) 2
-------------	---------------------------------	--	---------------------------------

600°C	76	65	59
650°C	103	85	67
700°C	139	120	101
720°C	350	260	175

Tabla 4.2. Resultados de Elipsometría para nf.

nf _{calc.}	Nf	Nf	nf
600°C	2.6	2.3	2.0
650°C	2.5	2.3	2.0
700°C	2.5	2.25	2.0
720°C	2.0	1.75	1.25

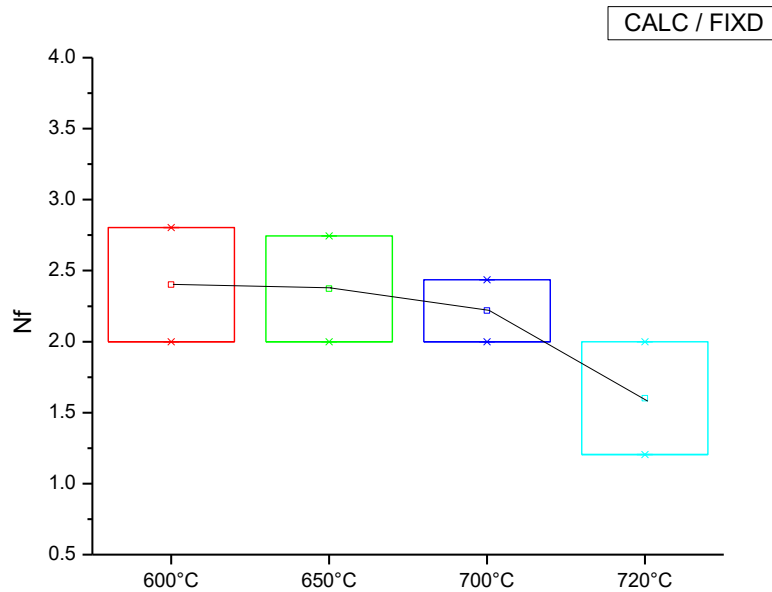


Figura 4.9. Índice de refracción obtenidos por LPCVD, proceso 2.

El análisis de los índices de refracción obtenidos para las muestras de SRSN, que se muestran en la Figura 4.9. Índice de refracción obtenidos por LPCVD, proceso 2., que revelaron que existe un decremento en el valor del

índice de refracción conforme la temperatura de depósito se incrementa, esto sugiere que la baja temperatura de deposición promueve un contenido de nitruro de silicio no estequiométrico y la alta temperatura de deposición permite un desordenamiento de la estructura de acuerdo con el nitruro de silicio no estequiométrico.

En general, los valores de los índices de refracción se encuentran en un rango similar al de las películas de nitruro rico en silicio depositadas por diferentes técnicas y diferentes temperaturas de deposición [26]. Si asumimos que $n \equiv$ índice de reacción de la película y que $k \equiv$ temperatura, nuevamente y usando la aproximación de mínimos cuadrados de Origin Software que se obtuvo la ecuación 8, que muestra la dependencia del índice de refracción en función de la temperatura, como:

$$n(k) = k^3 + 0.01k^2 - 3.72k + 805.15 \quad \text{Ec. (8)}$$

Resultados de FTIR Proceso 2

Los resultados del análisis de FTIR de las muestras de 700°C y 720°C se presentan en la Figura 4.10. Resultado de FTIR de la muestra obtenida a 700°C. ellos fueron obtenidos con un equipo MilkoScan FT1 marca FOSS, de este modo en la muestra de 700°C, se puede observar las vibraciones convencionales de Nitruro de silicio que corresponden de 960 a 1300 cm^{-1} , dependiendo de los modos y estequiometría de los mismos, referente a este punto en los resultados de PL de fuente propia, según Laura Lancellottia y Carlo Privatoa [102], las muestras obtenidas a 700°C, tienen especies estequiometrias correspondientes a Si_3N_4 , sin embargo, en los resultados de FTIR para la misma muestra se puede observar que debido a que se aleja de los 960 cm^{-1} , se puede decir que se tiene una muestra que tiene un enriquecimiento de Nitrógeno [110], de igual forma en los resultados de EDS, se puede observar que de acuerdo al balance de la proporción de N vs Si, se puede constatar esto, y de igual forma, comienzan a aparecer la especie de Si-H-Si₃, así como de la especie Si-H, esto queda plasmado de la

misma forma en los resultados de FTIR que se describen a continuación para la muestra de 700°C.

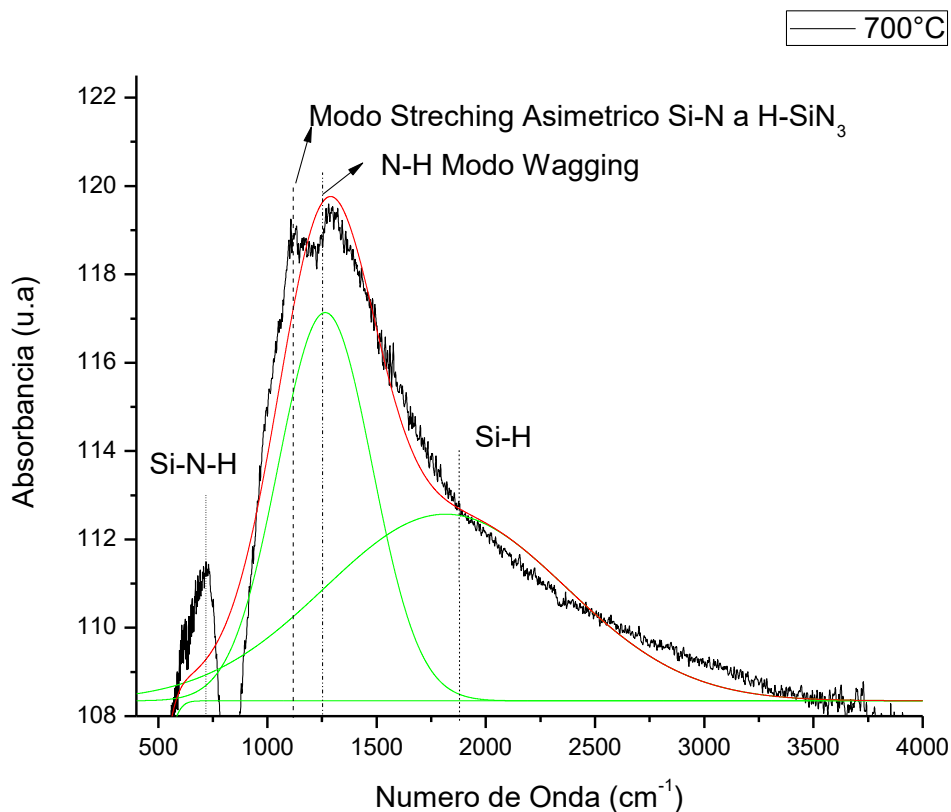


Figura 4.10. Resultado de FTIR de la muestra obtenida a 700°C.

Se puede distinguir una vibración cerca de los 690cm⁻¹, Si-N-H, y de igual forma las lecturas de 650cm⁻¹ a 790cm⁻¹[110], corresponden a Si-H y Si-N-H debido a las condiciones de crecimiento, (As-Deposited), de igual forma se encuentran dos picos en torno a los 1250cm⁻¹, alrededor de los 1010cm⁻¹, se encuentra el modo “Streching Asimétrico”, posiblemente de Si-N a H-SiN₃[110-111], así como el modo ”Wagging 1260cm⁻¹, finalmente cerca de los 1900cm⁻¹[110], nuevamente corresponde a Si-H, la gran abundancia de hidrógeno en las muestras es de igual forma por las condiciones de crecimiento, ya que se ha observado la ausencia de hidrógeno en procesos de tratamientos térmicos, sin embargo, también es posible observar que las muestras tienen las especies relacionadas con Si-N.[110-111].

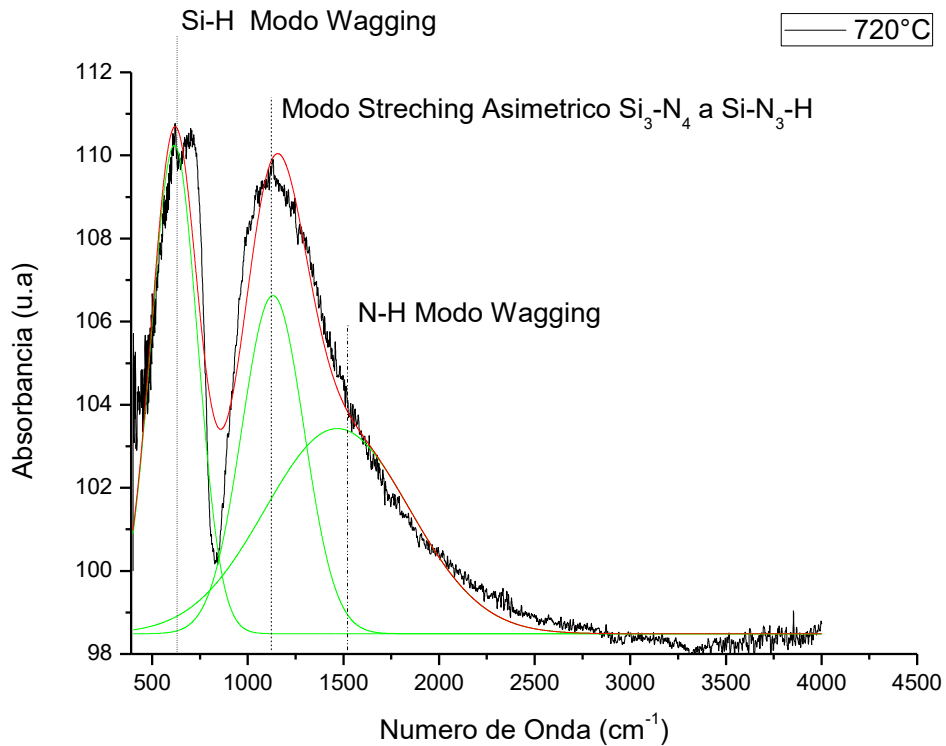


Figura 4.11. Resultados de FTIR de la muestra obtenida a 720°C.

Para la muestra de 720°C, se puede observar en la Figura 4.11. Resultados de FTIR de la muestra obtenida a 720°C., el Modo “Wagging” a los 625cm⁻¹, con una intensidad importante, de la misma forma se puede observar un pico definido y característico del modo “Streching Asimétrico” de Si₃-N₄ a Si-N₃-H, debido a que es alejado de los 960cm⁻¹, que es el modo vibracional que se relaciona con el Si₃N₄, por lo que una vez que esta se corre hacia un mayor número de onda se relaciona con Si_xN_y, donde se encontraría un enriquecimiento de Nitrógeno, en relación con otras muestras obtenidas bajo las mismas condiciones exceptuando la temperatura.[110].

Resultados de Fotoluminiscencia Proceso 2.

Las películas de SRSN sin recocido crecidas a temperaturas de los 600°C a 650°C, tuvieron el siguiente comportamiento como se muestra en la Figura 4.12 Espectro de excitación de fotoluminiscencia de las muestras crecidas por LPCVD, de 600°C y 650°C.:

- LP1: mismo que parece tener una baja emisión sin cambios a lo largo del barrido del espectro electromagnético.
- LP2: tiene un comportamiento similar sin embargo se nota una pequeña diferencia, a regímenes de 380 a 500nm.
- LP3 y LP4, demostraron el mismo comportamiento con emisión en el mismo rango anterior de 380nm a 500nm.

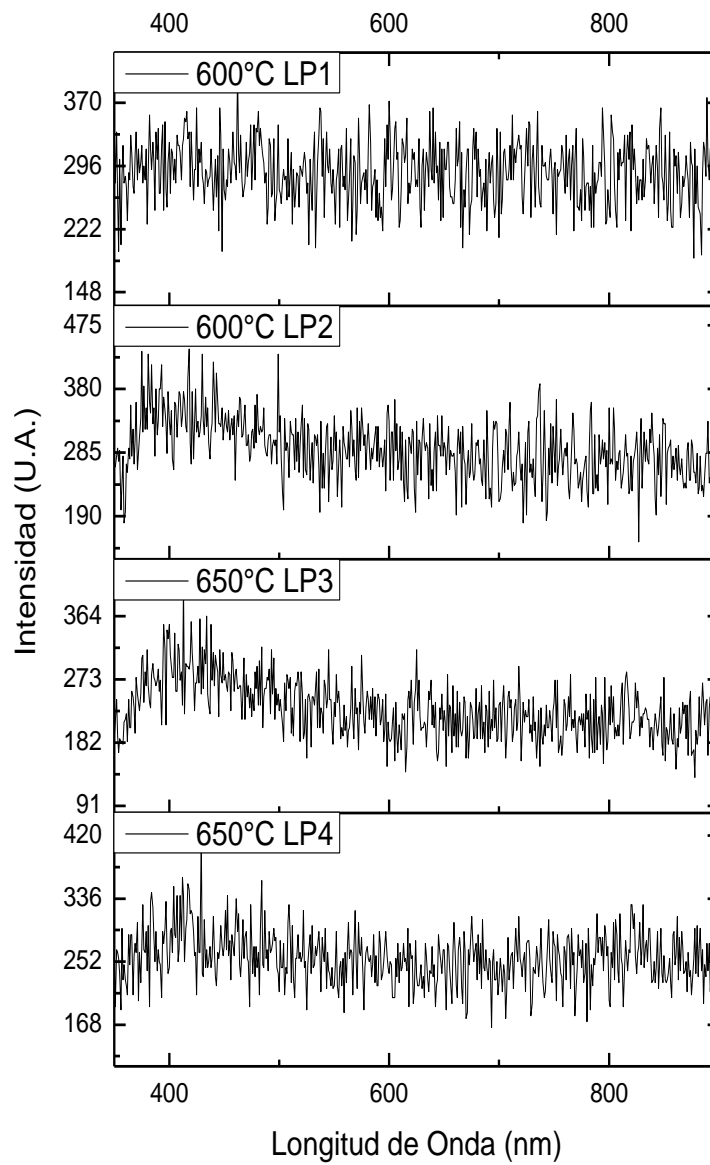


Figura 4.12 Espectro de excitación de fotoluminiscencia de las muestras crecidas por LPCVD, de 600°C y 650°C.

Las películas de SRSN sin recocido crecidas a las temperaturas de 700°C y 720°C, tuvieron el siguiente comportamiento como se muestra en la Figura 4.13 Espectro de excitación de fotoluminiscencia de las muestras crecidas por LPCVD, de 700°C y 720°C. Fuente: [Propia].:

- LP5 y LP6: Tienen una emisión muy parecida a la típica del SRSN, sin embargo, con mucha más intensidad, que las anteriores de menor temperatura.
- LP7 y LP8: Tienen una emisión, mucho más intensa que las anteriores a menores temperaturas, en el mismo rango del espectro electromagnético de excitación.

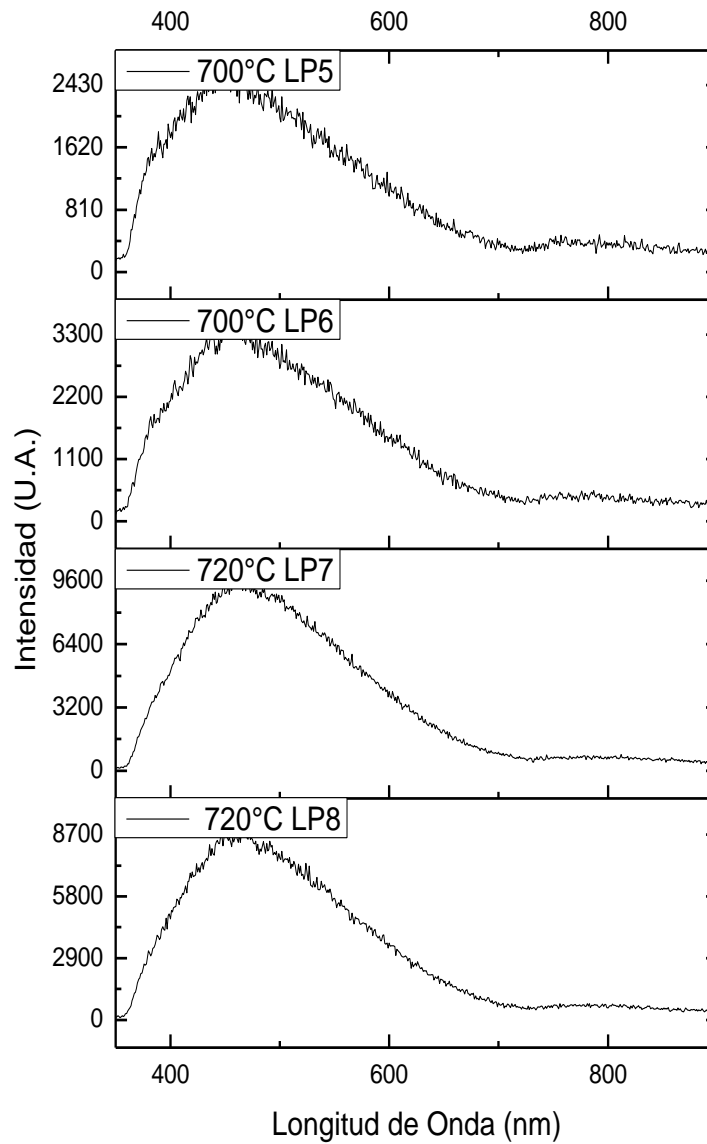


Figura 4.13 Espectro de excitación de fotoluminiscencia de las muestras crecidas por LPCVD, de 700°C y 720°C. Fuente: [Propia].

Resultados de EDS Proceso 2.

Tabla 4.3. Resultados EDS del proceso 2 de LPCVD para las diferentes temperaturas.

Temperatura	Atom% Silicio	Atom % Nitrógeno	Atom % Oxígeno
600°C	95.5%	2%	2.4%
650°C	89%	5.5%	2.5%
700°C	70%	16%	2.55%
720°C	60%	25%	2.56%

Resultados de AFM Proceso 2.

Las películas de SRSN que se analizaron por AFM fueron las crecidas a 650°C, 700°C y 720°C, esto se muestra en la Tabla 4.3. Resultados EDS del proceso 2 de LPCVD para las diferentes temperaturas., sin recocido, en un área de $16\mu m^2$ y tuvieron un comportamiento que se puede apreciar en la Figura 4.14 Resultados de AFM de la muestra de 650°C., Figura 4.15. Resultados de AFM para la muestra crecida a 700°C. y en la Figura 4.16 Resultados de AFM para la muestra de 720°C.:

- Para el presente análisis el software que se utilizó fue el Easyscan para AFM y el SPIP ver 6.0.
- El análisis de la morfología se puede llevar a cabo cuantificando diferentes parámetros estadísticos, uno de ellos es el Sa que da la rugosidad promedio:

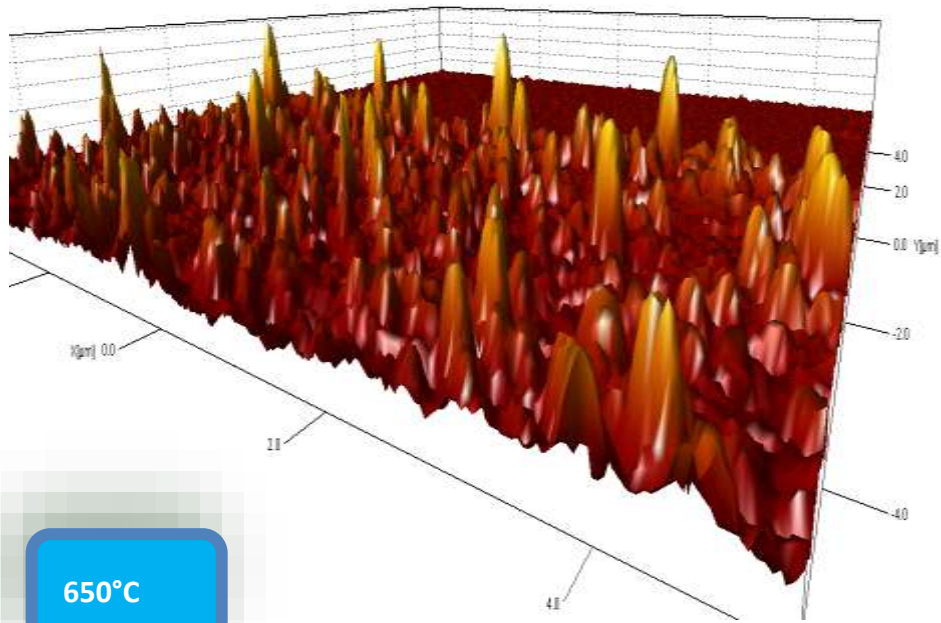


Figura 4.14 Resultados de AFM de la muestra de 650°C.

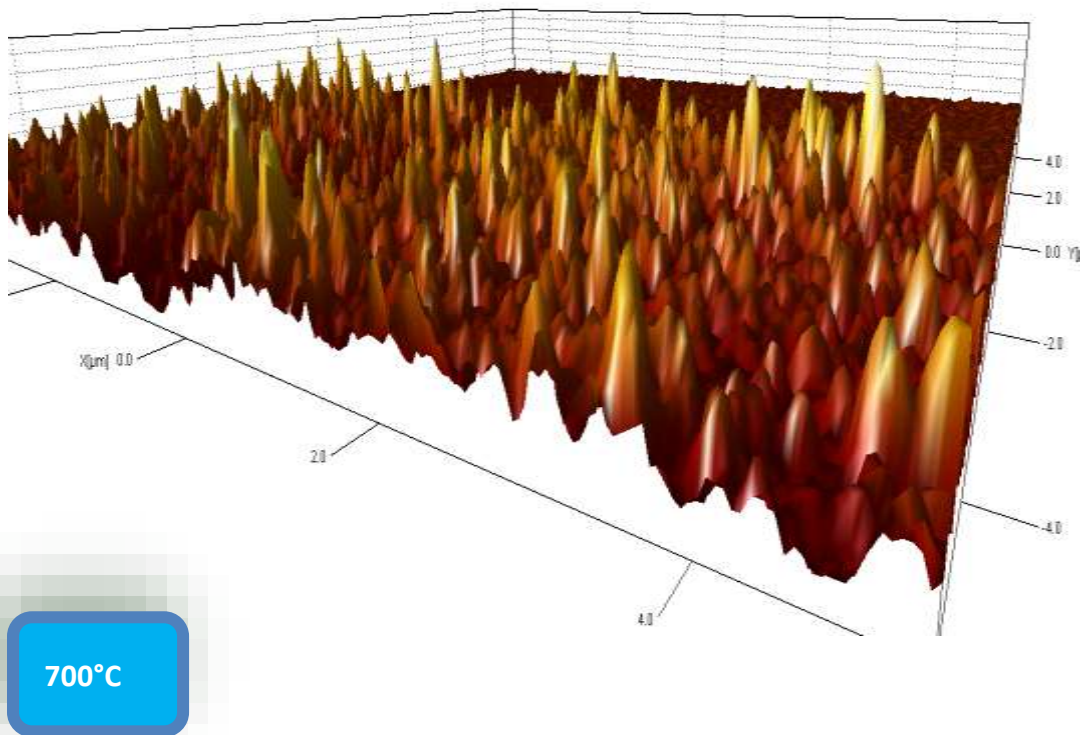


Figura 4.15. Resultados de AFM para la muestra crecida a 700°C.

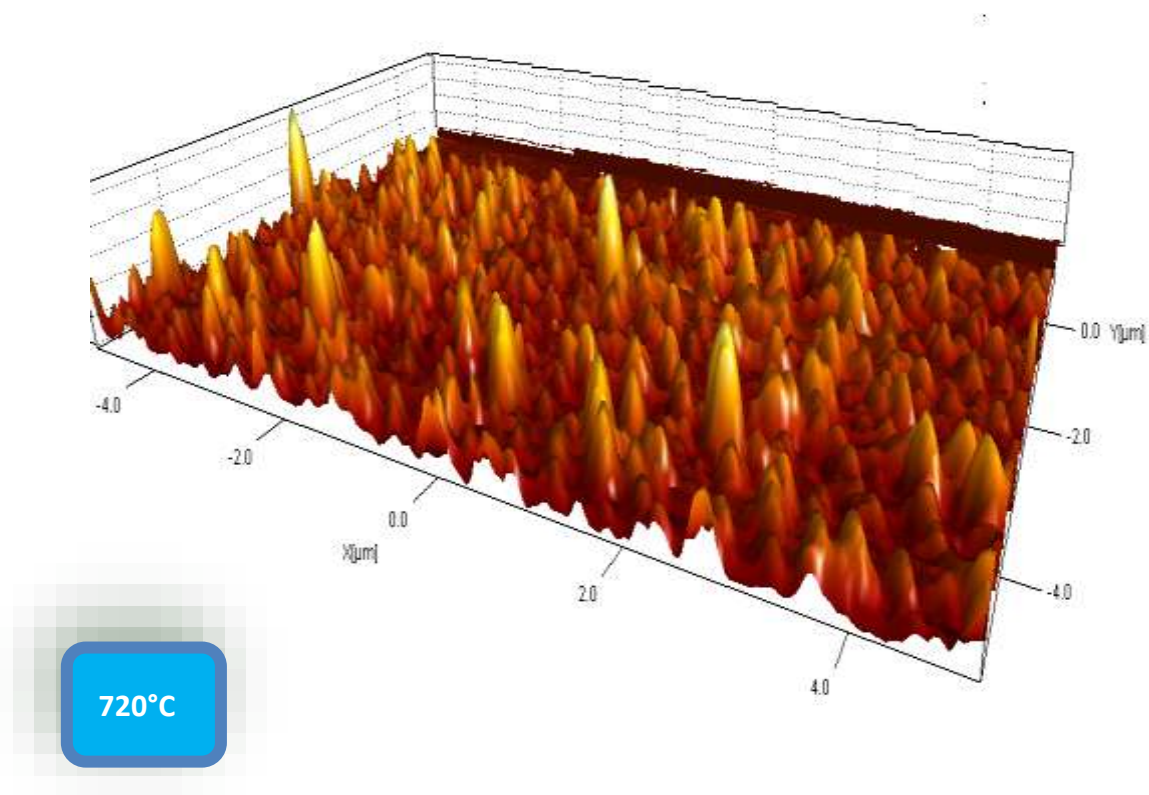


Figura 4.16 Resultados de AFM para la muestra de 720°C.

Las rugosidades calculadas a las películas de SRN, del procedimiento 2 de LPCVD, se muestran en la Tabla 4.4 Valores de rugosidad obtenidos a partir del AFM.

Tabla 4.4 Valores de rugosidad obtenidos a partir del AFM.

Rugosidad	650°C	700°C	720°C
Sa (nm)	3.12	5.21	8.12
Sp (nm)	3.04	2.56	2.44
Sv (μm)	-0.00633	-0.00753	-0.00134
Sm ((μm))	0.0298	0.183	0.146

Sq (μm)	0.00284	0.00371	0.00613
----------------------	---------	---------	---------

Donde Sa es: Roughness Average (Rugosidad Promedio), Sp: Maximum Peak Height (Altura máxima del pico), Sv: Maximum Valley Depth (Profundidad máxima del valle), Sm: Mean Height, (Altura Promedio), Sq: Root Mean Square (Raíz Cuadrada Media).

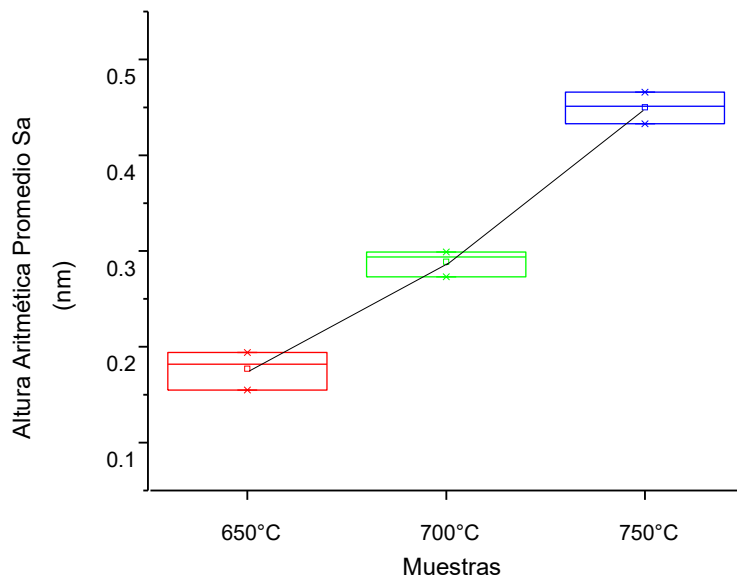


Figura 4.17 Altura aritmética promedio (nm), Sa de las muestras obtenidas por LPCVD del proceso 2.

Se tomaron tres lecturas en la misma muestra en tres secciones diferentes. La tendencia de la rugosidad media aritmética es que cuanto mayor es la temperatura la rugosidad tiende al crecimiento, tal como se muestra en la Figura 4.17 Altura aritmética promedio (nm), Sa de las muestras obtenidas por LPCVD del proceso 2.

Se obtuvieron valores con una rugosidad más homogénea a 700°C durante el depósito.

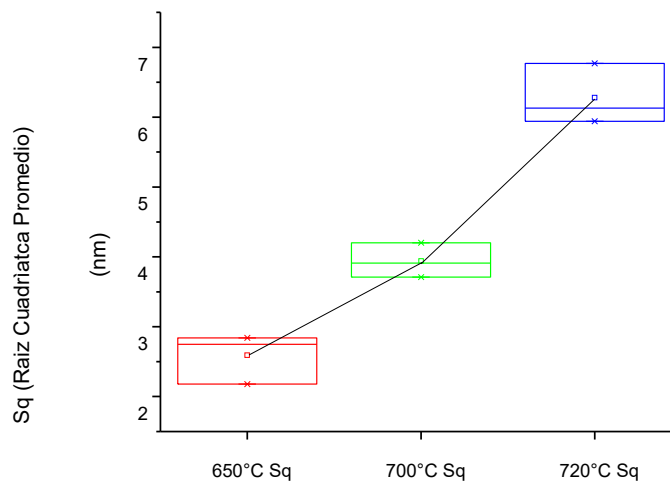


Figura 4.18 Raíz cuadrática promedio (nm), Sq de los resultados de AFM, de las muestras obtenidas por LPCVD.

Los resultados de la raíz cuadrática media mostraron que la tendencia de la raíz cuadrada media de la altura Sq, presenta el mismo patrón que la rugosidad, en cuanto mayor es la temperatura la altura RMS tiende al crecimiento. como se muestra en la Figura 4.18 Raíz cuadrática promedio (nm), Sq de los resultados de AFM, de las muestras obtenidas por LPCVD., La muestra más homogénea es la obtenida a 700°C.

Las películas de SRSN que se analizaron por AFM fueron las crecidas a 650°C, 700°C y 720°C, sin recocido, en un área de 16 micras cuadradas y tuvieron el siguiente comportamiento:

- Para el presente análisis el software que se utilizó fue el Easyscan para AFM y el SPIP ver 6.0.
- El análisis de la morfología se puede llevar a cabo cuantificando diferentes parámetros estadísticos, uno de ellos es el Sa que da la rugosidad promedio, como se muestra Tabla 4.5 Rugosidad de las muestras por AFM. Fuente: Propia, 2020.:

Tabla 4.5 Rugosidad de las muestras por AFM. Fuente: Propia, 2020.

Rugosidad	650°C	700°C	720°C
Sa (nm)	3.12	5.21	8.12

Capítulo 5 Discusión y Análisis.

5.1. Comportamiento a Baja Temperatura.

En función de los resultados presentados en el capítulo anterior, y en torno a los resultados de fotoluminiscencia (PL), se pueden establecer ciertas observaciones importantes que cabe resaltar, principalmente descartar que las muestras de Si-600 y Si-650, y que al no presentar evidencia de fotoluminiscencia con un patrón típico del Nitruro de Silicio, puede considerarse como el límite de temperatura baja, para futuros trabajos con el uso de este material, del cual no se espera emisión alguna, sin embargo, las muestras Si-700 y Si-720, tuvieron un comportamiento ideal por lo que se focalizó las observaciones puntuales en los resultados de fotoluminiscencia (PL), para las muestras de 700°C y 720°C, debido a que a baja temperatura de crecimiento, presentaron fotoluminiscencia con un patrón típico del Nitruro de Silicio, a estas relativas bajas temperaturas, en comparación con los métodos convencionales que son crecidas a temperaturas del orden desde los 900°C, y además con tratamientos térmicos, para efectuar los corrimientos en el espectro electromagnético, de este modo se obtuvo una tendencia *red-shift*, sin tratamiento térmico, lo cual será motivo de atención, ya que a menores temperaturas de crecimiento, de las películas se promueve menor difusión en las uniones PN en las que se desee integrar, y así mantener las características originales de la celda, tal como se puede observar en la Figura 5.1. Ilustración de la implantación de la película de SRSN en una unión PN convencional.

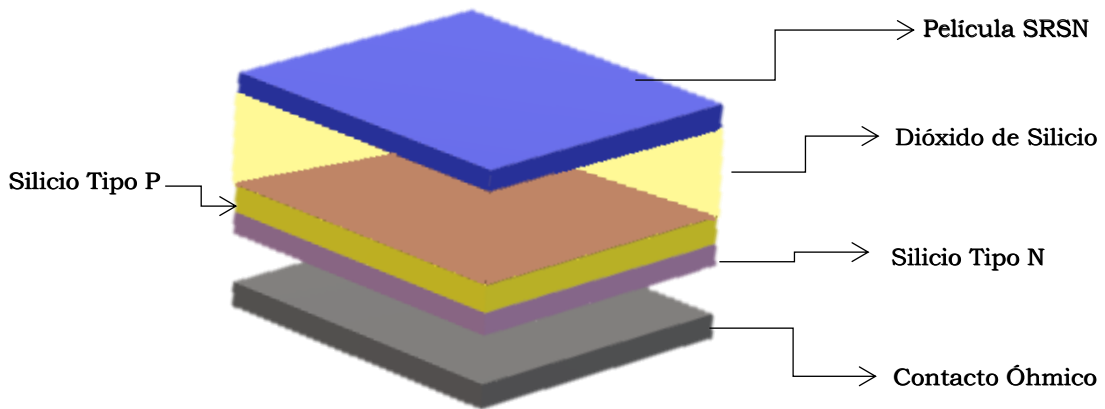


Figura 5.1. Ilustración de la implantación de la película de SRSN en una unión PN convencional.

5.2. Análisis de Fotoluminiscencia.

En la Figura 5.2 Representación esquemática del proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor. [90,91]. se puede observar el mecanismo de emisión de luz generada por la luz externa de excitación a una longitud de onda definida.

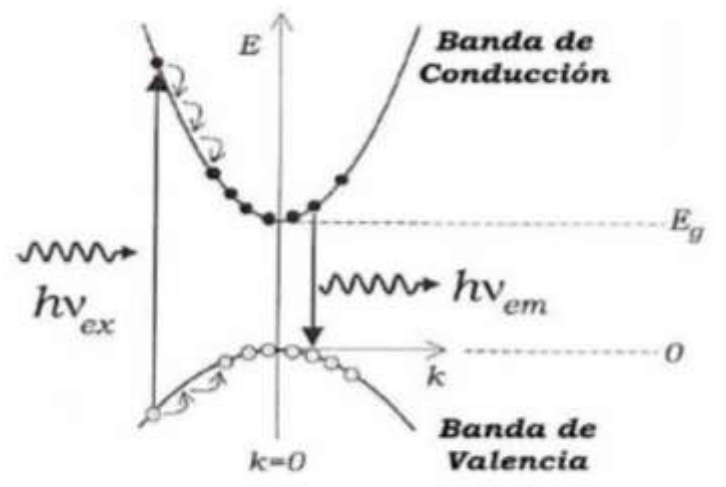


Figura 5.2 Representación esquemática del proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor. [90,91].

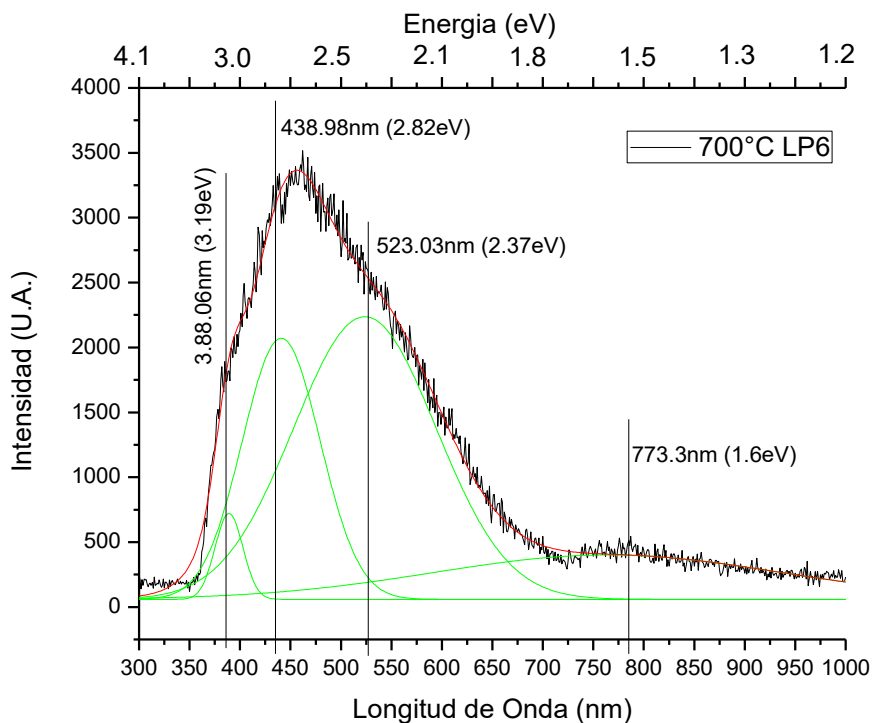


Figura 5.3 Espectro de fotoluminiscencia deconvolucionado para las muestras de 700°C.

Los resultados de la deconvolución de la muestra LP6 de Nitruro de Silicio a 700°C, se muestra en la Figura 5.3 Espectro de fotoluminiscencia deconvolucionado para las muestras de 700°C., presenta 4 picos localizados en 388.06nm correspondientes a 3.19eV, que según lo reportado por Laura Lancellottia y Carlo Privatoa [102], esta energía corresponde a muestras estequiométricas, con tratamientos térmicos, de igual forma la energía que corresponde a 2.82 eV, corresponde más a una muestra estequiométrica, para finalmente, las energías a 2.37 y 1.6eV, corresponden a muestras no estequiometrias pertenecientes a defectos.

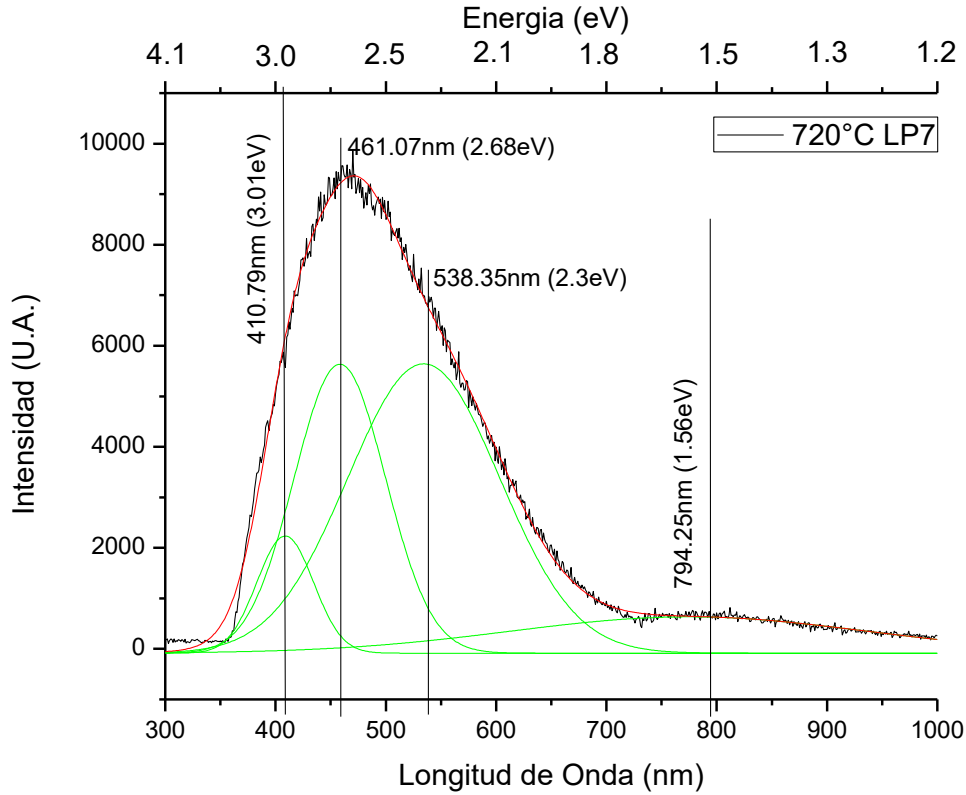


Figura 5.4 Espectro de fotoluminiscencia deconvolucionada para las muestras obtenidas a 720°C.

Los resultados de la deconvolución de la muestra LP7 de Nitruro de Silicio a 720°C, se presenta en la Figura 5.4 Espectro de fotoluminiscencia deconvolucionada para las muestras obtenidas a 720°C., también presenta 4 picos, uno a 410.79 nm correspondiente a 3.01eV, similar a lo reportado por Laura Lancellottia y Carlo Privatoa [102], donde esta energía corresponde a muestras estequiométricas, con tratamientos térmicos, sin embargo, estas muestras no lo tienen.

También, se observó un pico a 2.68 eV, correspondiente Nitruro de Silicio estequiométrico, así como los picos a las energías de 2.3eV y 1.56eV, que estarían asociadas a defectos dentro del material.

5.3. Relación entre Emisión y Dimensiones de la Película.

Resulta conveniente citar otras investigaciones también a relativas bajas temperaturas, como las que se usan en técnicas como la PECVD, que también se puede procesar este tipo de material, los resultados para pruebas con variación intermedia de 10W de RF solo que crecidas a razón diferente de 40sccm, de dicloro silano con amoniaco, considerando una R de 5 siendo R la relación de gases precursores (R_{ON}).

- Según la conclusión del autor, se puede ver que para bajas $R(R_{ON})$ el pico de emisión en el infrarrojo no aparece y sí, él de las bandas: roja, naranja y verde.
- Y con respecto a las potencias bajas se aumenta el contenido de silicio en el plasma, lo que genera partículas más pequeñas dentro de la matriz de nitruro, pero a su vez se crean zonas de silicio amorfo que dan origen al pico IR esto último originado por el exceso de silicio dentro del plasma.

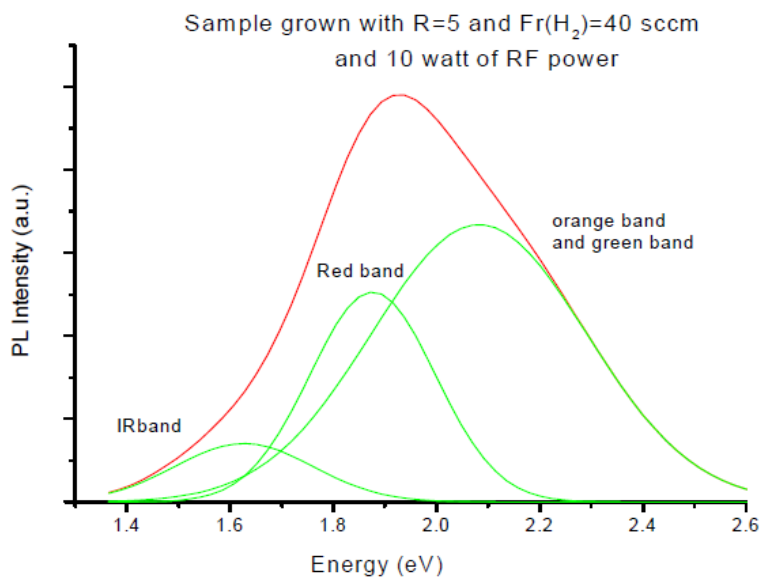


Figura 5.5. Muestra de Nitruro de Silicio crecida por PECVD. [104].

Por lo que es importante resaltar que, bajo esta técnica, se tiene un comportamiento que puede ser atribuido a la formación amorfa en cuanto a

mayor temperatura el espectro de fotoluminiscencia (PL), se corre hacia una menor longitud de onda, como se muestra en la Figura 5.5. Muestra de Nitruro de Silicio crecida por PECVD. [104].

De esta forma el corrimiento *Blue-shift*, indica que los QDs de Si son producidos por la relación en el tamaño de la red.[104, 129].

De este modo de acuerdo con Kim et al. [129]. la relación entre el tamaño del cristal inserto en la red de nitruro de silicio está íntimamente ligada con la energía (eV), para cristales de Nitruro de Silicio la energía del Gap (E), [104-129] está descrita por la ecuación 9.

$$E(eV) = 1.16 + 11.8/d^2 \quad \text{Ec. (9)}$$

Como se describe que en pequeños cristales dentro de redes policristalinas o amorfas se puede encontrar efecto de confinamiento cuántico, debido a nanocristales a razón de $d < 2nm$, donde d esta dado en nm y define el tamaño del cristal.[133].

5.4. Corrimientos Red Shift.

En base a esto se puede establecer ciertas características morfológicas a partir del conocimiento de las energías de la red y su aproximado tamaño de la red, por lo que se analizan las muestras obtenidas para temperaturas de 700°C y 720°C, en general los resultados de fotoluminiscencia (PL), se muestran en la Figura 5.6. Patrón de fotoluminiscencia, de la muestra de 700°C, Si-700., para las muestras de 700°C muestran menor intensidad que la muestra de 720°C. [125-126].

En contraste con los presentes resultados se puede observar las tendencias de crecimiento para la muestra de Nitruro de Silicio, Si-700 (LP6), crecida en una oblea de silicio N, de 2", obtenida a 700°C, se tiene lo siguiente:

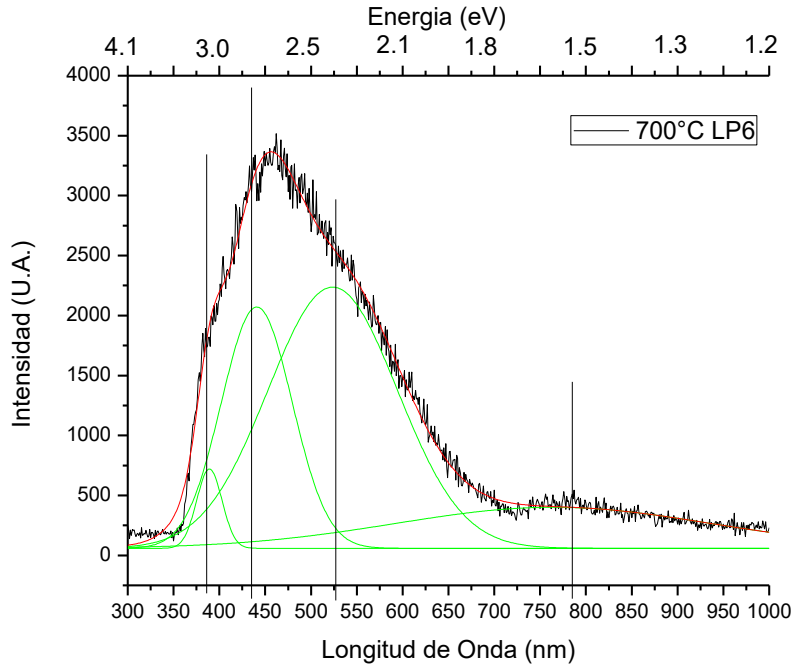


Figura 5.6. Patrón de fotoluminiscencia, de la muestra de 700°C, Si-700.

La baja, pero no despreciable emisión correspondiente en 773.3nm, (1.6eV), es considerado como *Blue-Shift*, (1.6eV-1.7eV), comparado con la emisión normal de los Nitruros Ricos en Silicio, sobre óxido de silicio, (1.2eV-1.6eV) [113], ya que mencionar estos mecanismos es necesario tener referencias previas para establecer los posibles corrimientos, ya que, de igual forma, pueden existir muchos defectos de red radiativos, estos defectos pueden estar relacionados a un tipo de nitruro de silicio amorfo rompiendo así la regla k, misma que enuncia que algunas especies se encuentren en la zona prohibida, dependiendo del grado de desorden, por lo que debido a la emisión se puede decir que existe un gran desorden, mismo que se puede minimizar con el tratamiento térmico, estar con este tipo de fuertes emisiones a los que se puede relacionar este efecto. [114, 134].

La emisión de 885nm está vinculada al Silicio Amorfo Hidrogenado a-Si:H [136], posiblemente de tipo a-Si₃₀H₂₀-NH, [135], esta recombinación radiativa se puede deber a los niveles conocidos como “colas de banda”, son los que debido a la estructura amorfa del semiconductor como el SiN_x, que

debido al desorden estructural de la red se presentan “defectos” debido a las condiciones de depósito, que se encuentran dentro de la banda prohibida, en la Figura 5.7. Comparación de la estructura de bandas de un semiconductor cristalino y amorfo. [135]., ya que las películas delgadas de nitruro de silicio no estequiométrico son amorfas y contienen enlaces débiles de silicio y nitrógeno e inclusive oxígeno enlazado o intersticial, [134, 135].

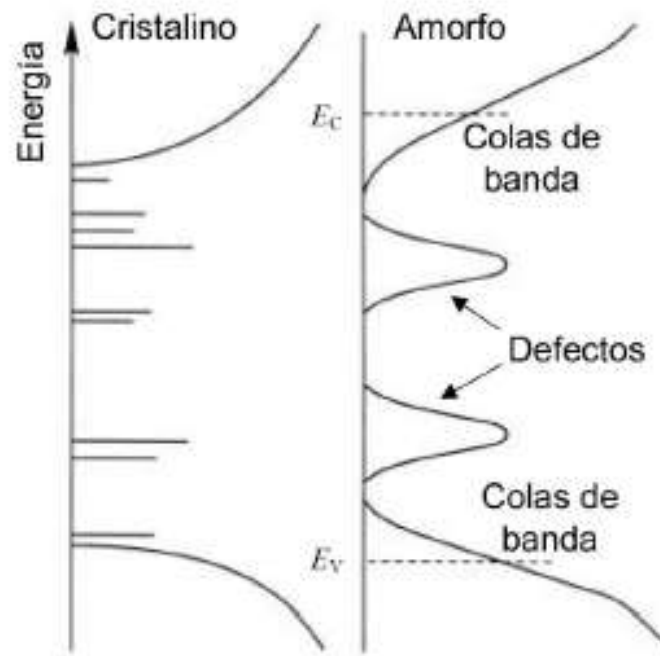


Figura 5.7. Comparación de la estructura de bandas de un semiconductor cristalino y amorfo. [135].

Con respecto a la emisión de 523.03nm (2.37eV) y 438.98nm (2.82eV) pueden estar ligados a defectos entre otros los de tipo *K-center*, esto puede ser debido a la baja temperatura con la que se creció la película, [118,134, 136].

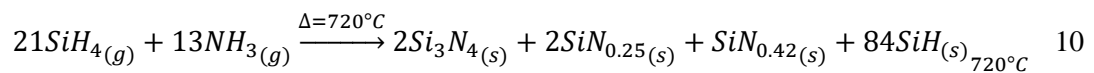
La recombinación radiativa, como defectos de Nitrógeno y *K Center*, generados por el crecimiento de la película a baja temperatura, por lo que la presencia de estos *K Center* puede resultar en emisión en verde en el rango de 475-515nm.[118].

Los *K center* se podrían estar formando debido a la ruptura de los enlaces Si-H, estos se podrían eliminar a altas temperaturas de crecimiento o con tratamientos térmicos por arriba de los 800°C, eliminando los *K center* y otros defectos. [119].

Sin embargo, el crecimiento vía LPCVD puede contribuir a el incremento en el número de enlaces Si-N, debido a la baja temperatura de crecimiento, que sería eliminado con tratamientos térmicos, por lo que, sin él, se tienen especies fuera de estequiometría ricos en silicio o ricos en nitrógeno dependiendo las condiciones de crecimiento, dando origen a defectos con características especiales de fotoluminiscencia. [119].

5.5. Nitruro de Silicio Fuera de Estequiometría.

Tomando en cuenta los resultados de EDS, se puede decir que se presentan diferencias significativas en las diferentes muestras obtenidas en las distintas condiciones de depósito, de este modo en la Figura 5.8 “Nitruro de silicio rico en silicio, crecido en condiciones no estequiométricas a 720°C., siendo que las muestras obtenidas a 720°C, presentan la mayor diversidad de especies contribuyendo a los defectos radiativos obtenidos en los resultados de fotoluminiscencia, ratificando así que estos, emiten con los efectos deseados, en la ecuación 10, se propone una ecuación de balance molecular en base a los resultados de EDS, de las muestras obtenidas a 720°C.



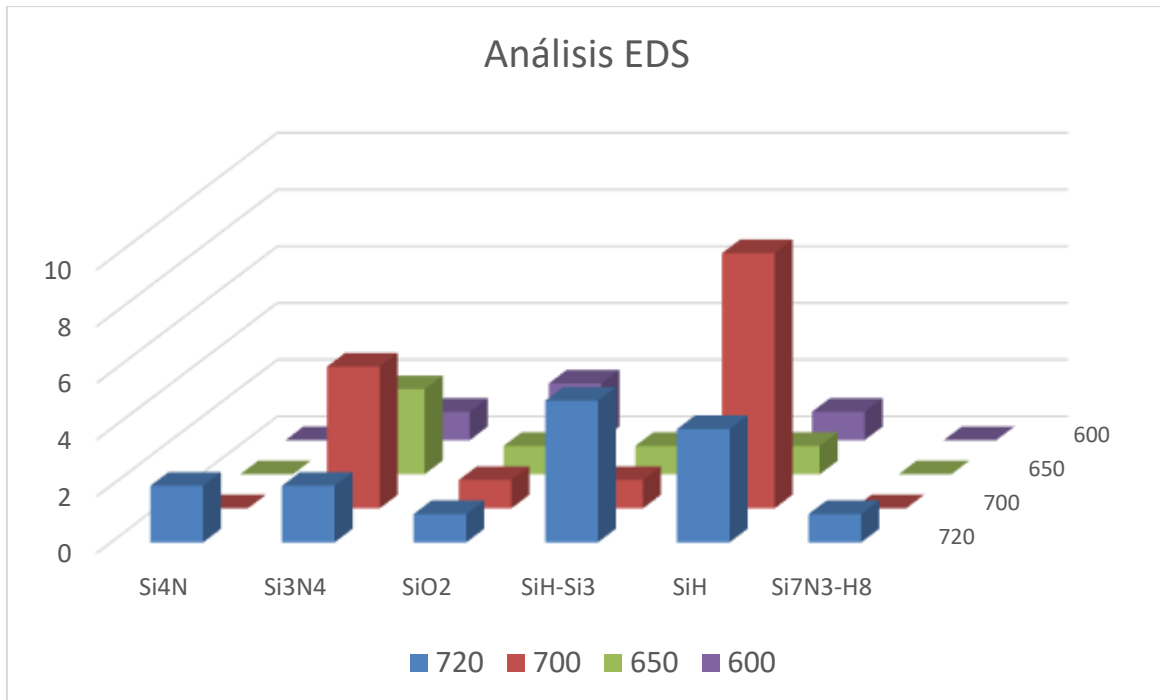


Figura 5.8 “Nitruro de silicio rico en silicio, crecido en condiciones no estequiométricas a 720°C.

5.6. Posible Red Amorfa del Nitruro de Silicio.

Los resultados de 388.06nm (3.19eV), se puede atribuir a la sustitución de H, en la estructura amorfa de tipo $Si_{35}H_{35}NH_2 - NH_2$ normalmente con un coeficiente de absorción de $10^3 cm^{-1}$. [122].

Se puede observar en la Figura 5.9. Patrón de fotoluminiscencia, de la muestra de 720°C., de igual forma pueden ser existir enlaces Si_xN_y fuera de estequiometria según lo reportado por Laura Lancellottia y Carlo Privatoa, donde esta energía corresponde a muestras estequiométricas sin tratamientos térmicos, mismos que se mencionaron en el capítulo anterior. [123].

De esta forma las emisiones que están a razón de 2.9-3.0eV, pueden deberse a Dangling Bonds de nitrógeno $N^{4+}o N_2^0$ en aproximadamente 3.05eV. [123].

Para la muestra de Nitruro de Silicio obtenida a 720°C, se tiene lo siguiente:

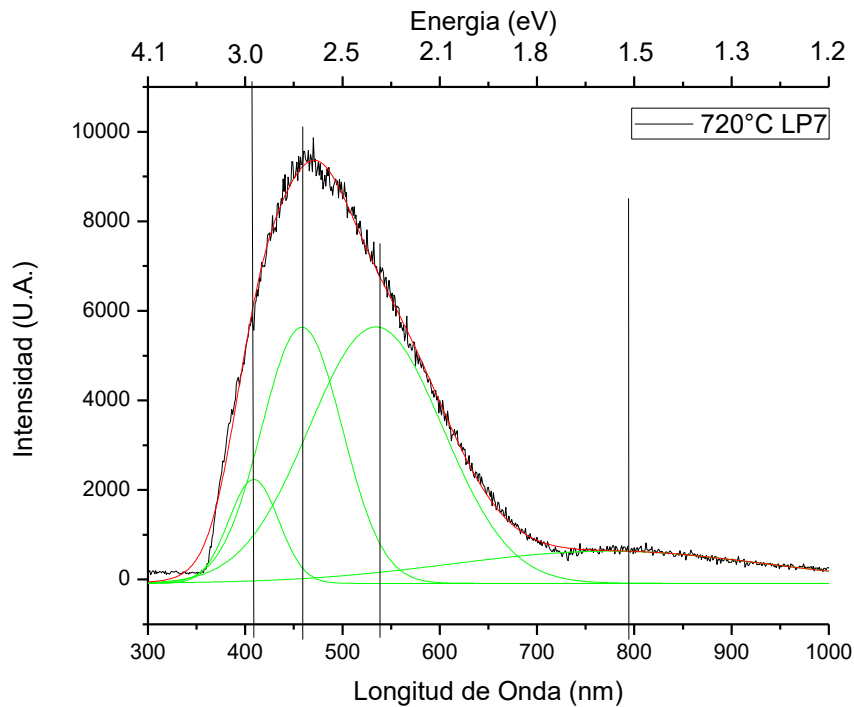


Figura 5.9. Patrón de fotoluminiscencia, de la muestra de 720°C.

Los resultados de 794.25nm (1.56eV), puede ser atribuido a un efecto *Blue-shift* debido posiblemente a QDs de Si en un efecto QCE (efecto de confinamiento cuántico), [125]. de igual forma con la muestra anterior, sin embargo, debido al menor exceso de silicio de esta muestra con respecto a la anterior, existen otras diferencias significativas.

Además, esta emisión puede obedecer principalmente al tamaño de los puntos cuánticos de Si, y consecuentemente en la energía alta del fotón en cuestión observado en los resultados de fotoluminiscencia (PL). [124].

La emisión de 461.07nm (2.68eV), obedecen probablemente a los defectos tipo *K Center* de Nitruro de Silicio, como en la muestra anterior, que se encuentra en verde en el rango de 475-515nm. [119].

La emisión de 538.35nm (2.3eV), determina el puente de $Si_{35}H_{34}NH - Si - NH - Si$ bridge. Con tiempos de vida probable de $10^1 ns$. [131].

La emisión de 410.79nm (3.01eV), determina la sustitución de H por $Si_{35}H_{35}NH_2 - NH_2$ con un tiempo de vida probable de $10^3 ns$ [131].

Por lo que, se pueden establecer ciertas características morfológicas muy limitadas, que brindan una tendencia del material, significativa y clara.

5.7. Comparativa de los Resultados de FTIR del Proceso 2 de LPCVD.

En relación con los resultados de FTIR, de las muestras obtenidas bajo el segundo proceso del LPCVD, relacionando ambas muestras analizadas existen corrimientos perceptibles que se relacionan con el estrés en la película como se analiza en la Figura 5.10. Grafica comparativa de las dos muestras analizadas por FTIR.

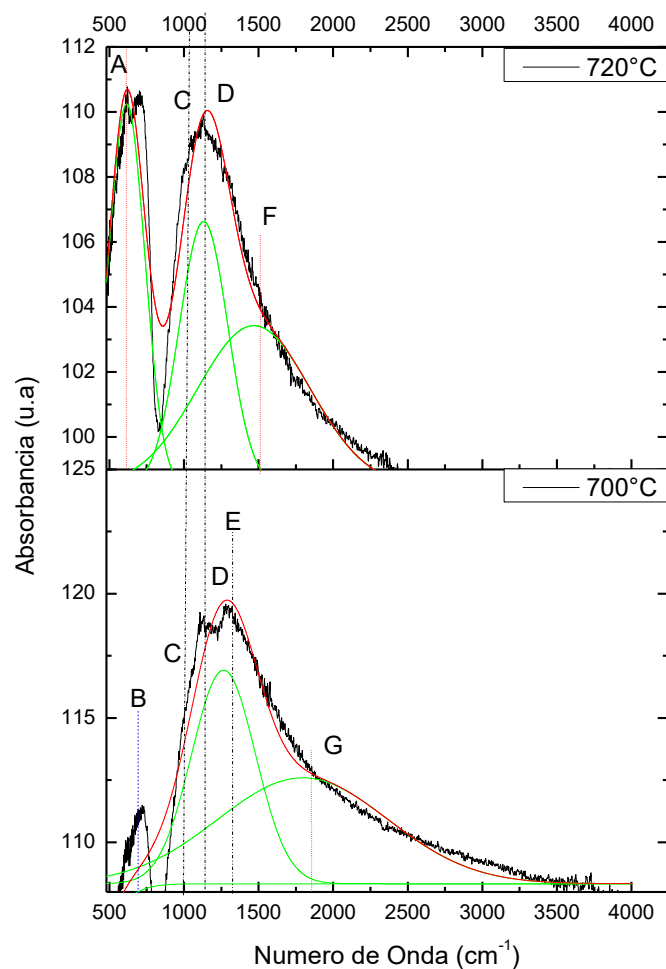


Figura 5.10. Grafica comparativa de las dos muestras analizadas por FTIR.

De igual forma se puede observar en relación a la variación de intensidad entre los puntos a los puntos A y B, que corresponden al espécimen de Si-H, que se tuvo un incremento de acuerdo a las condiciones de crecimiento de la muestra de 720°C en relación con la anterior, de modo que para eliminar las especies de hidrógeno que predominan en las muestras de 720°C estas pueden ser reducidas con tratamientos térmicos como lo demuestran los resultados de las muestras obtenidas por el primer proceso, sin embargo, estas aun con procedimientos que incluían un tratamiento térmico de 900°C, no están libres completamente de las especies de N-H o Si-H[130], de esta forma se puede observar de la misma forma que en el

punto C de ambas muestras que la intensidad en la muestra de 720°C es mayor en relación con la muestra de 700°C, tal como también se menciona en los resultados obtenidos de EDS donde se aprecia un decremento de Si_3N_4 , por la especie de SiN_4 y de igual forma la especie de H-Si-N_3 , [132] por lo que se puede decir que el pico es más definido en las muestras obtenidas por 720°C en relación a la de 700°C, definiendo así esta variación, con tendencia a la inclusión de esta variante de Si-N_4 [131], como se muestra en el punto D.

En referencia al punto F y G de las muestras obtenidas a 720°C y 700°C, respectivamente, se tiene que corresponden a especies como N-H de igual forma se puede decir que esta (G) tiende a acercarse al modo de vibración Wagging de N-H, sin embargo, este no está definido completamente, pero ya que ambos están relacionados con las especies N-H, de esta forma, resulta evidente que podrá también estar relacionado con el modo $\text{N}\equiv\text{H}$, o Si-H, por lo que finalmente, se puede decir que es posible obtener películas de SiN_x , bajo los procesos descritos en los procesos 1 y 2, y como se demuestra en la gráfica anterior, específicamente en el proceso 2, que son a baja temperatura, y está siendo preferente la de 700°C para obtener especies de Si_xN_y [132], o la de 720°C para de igual forma, para estas y agregando las de SiN_4 [131].

Además, de acuerdo a la experimentación propia se pudo establecer lo siguiente en base a estos antecedentes y con respecto al proceso 2, por los aspectos antes mostrados de las películas de SRSN y en base a los resultados del Proceso 1 y el Proceso 2, se observó que existe una relación en el comportamiento del índice de refracción en función de la relación de gases precursores, así como de la tasa de crecimiento de la película en función de la misma relación de gases precursores.

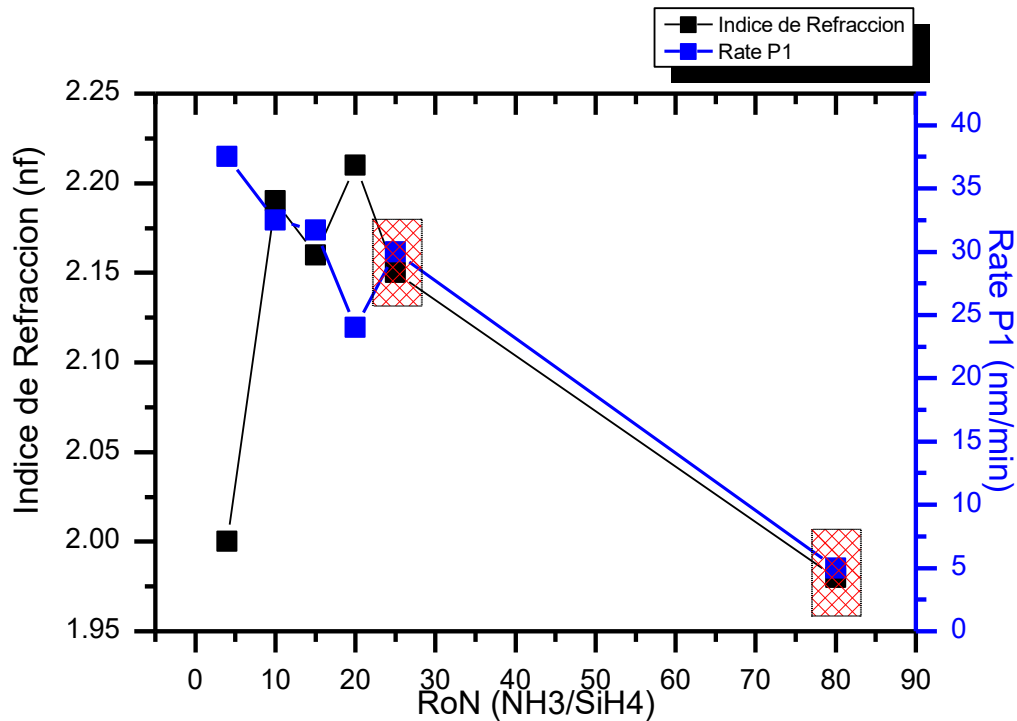


Figura 5.11. Dependencia de la relación de los gases precursores con el índice de refracción y la tasa de crecimiento.

De acuerdo a la Figura 5.11. Dependencia de la relación de los gases precursores con el índice de refracción y la tasa de crecimiento., es posible establecer una relación entre la razón de los gases precursores con el índice de refracción, de igual forma el mismo ratio con la tasa de crecimiento de 30 nm/min de esta forma se pueden hacer cálculos para establecer nuevos procesos en base a los resultados antes mencionados y de esta forma controlar los demás parámetros que dependen de la tasa de crecimiento y del índice de refracción, y ya que el mejor índice de refracción cercano a 2.0 se puede decir que este se puede obtener con una temperatura de crecimiento cercano a los 710°C, tal como se muestra en la Figura 5.12. Dependencia de la temperatura con el índice de refracción y la tasa de crecimiento.

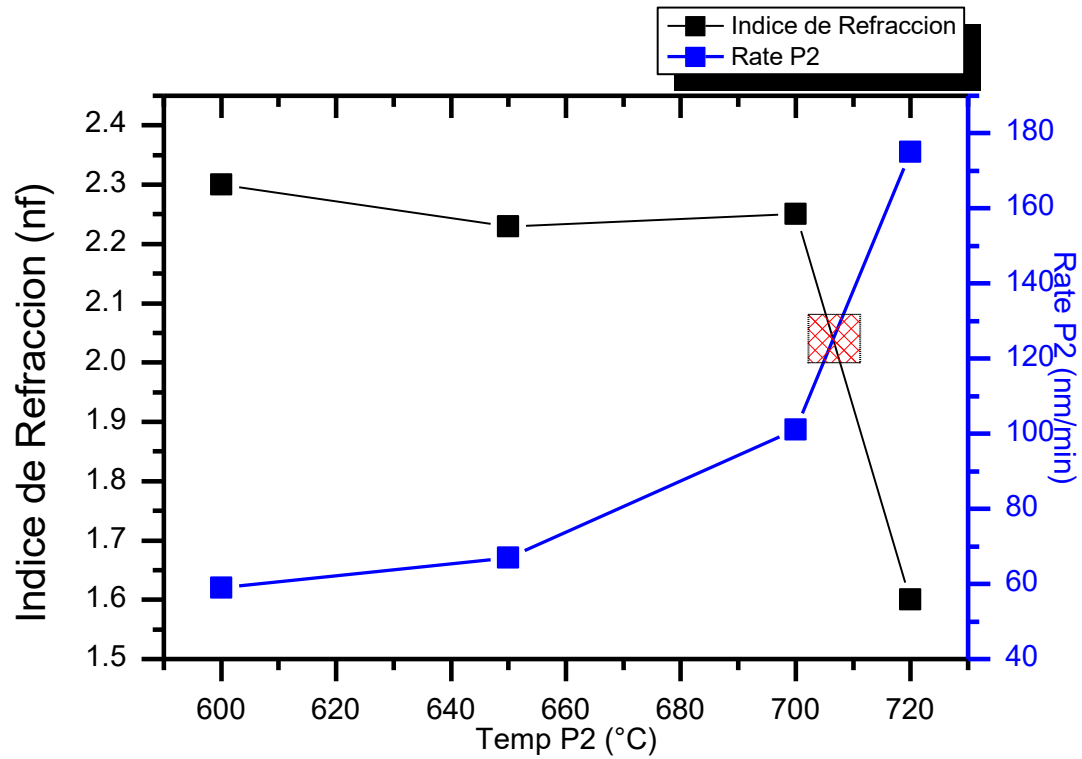


Figura 5.12. Dependencia de la temperatura con el índice de refracción y la tasa de crecimiento.

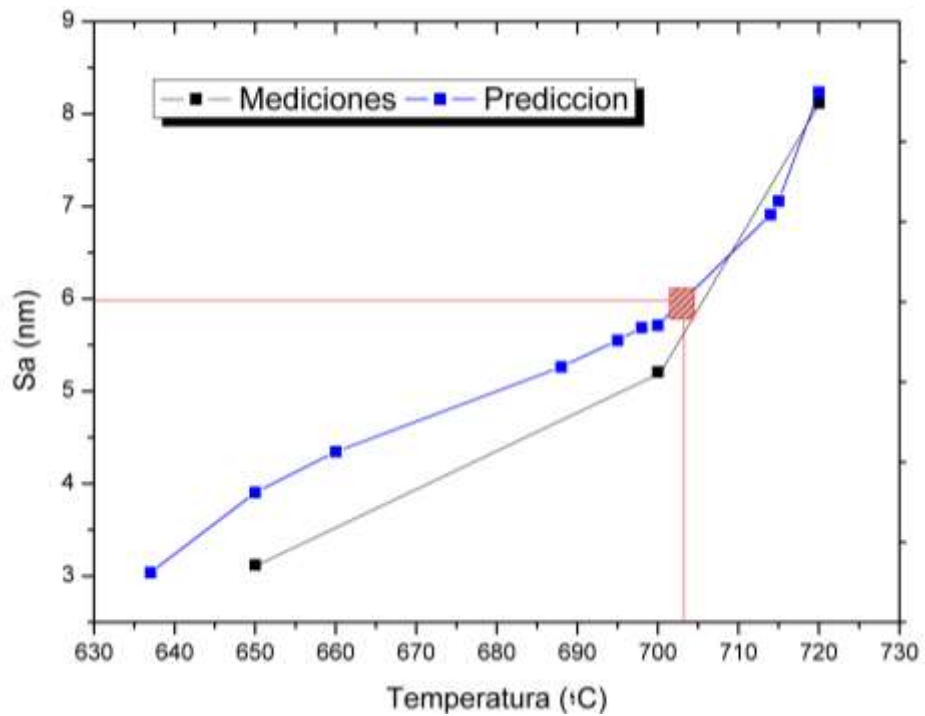


Figura 5.13. Resultados de la Sa Rugosidad (nm) del proceso 2, adjunto el valor de Sa que sería apropiado incluir en un trabajo futuro.

De acuerdo a la literatura [91-136], el porcentaje más bajo de reflexión tuvo una relación con la rugosidad de Sa=5.95nm, uniendo con los resultados obtenidos en mi investigación y calculando el comportamiento esperado según la ecuación 11, como predicción matemática en base al proceso 2, arroja esta dependencia de la rugosidad en función de la temperatura, si consideramos 703°C, como se puede apreciar en la Figura 5.13. Resultados de la Sa Rugosidad (nm) del proceso 2, adjunto el valor de Sa que sería apropiado incluir en un trabajo futuro.:

$$T(Sa) = 722.9467 + \frac{(634.8868 - 722.9467)}{\left(1 + \left(\frac{Sa}{4.334623}\right)^{5.186965}\right)} \quad \text{Ec. (11)}$$

Para finalmente establecer como posibles trabajos a futuro generar muestras bajo estas condiciones.

Por lo que para generar las muestras finales quedarían fijadas a 703°C, nuevamente ya que el promedio de la temperatura podría arrojar un valor de rugosidad promedio óptima, para la mínima reflexión.

CONCLUSIONES

Las películas de nitruro de silicio ricas en silicio se pueden obtener mediante la técnica LPCVD a temperaturas inferiores a 720 °C para evitar cambios físicos en las uniones de semiconductores cuando se aplican como revestimiento antirreflejante en dispositivos.

Las películas de SRSN depositadas a temperaturas inferiores a 720 °C mostraron un índice de refracción en el rango de 2,0 a 2,2 para ser utilizadas como revestimiento antirreflejante.

Se obtuvo una rugosidad cuadrática media de 2,5 a 6,5 nm con una dependencia creciente casi lineal de S_q con la temperatura de deposición debido a un aumento en el contenido de nitrógeno e hidrógeno.

Las películas de SRSN mostraron una fuerte fotoluminiscencia en la región azul a roja sin ningún tipo de recocido posterior a la deposición.

Los modos vibracionales relacionados con Si_3N_4 , Si_3N_3-H y $Si-N-H$ corroboran la naturaleza fuera de estequiometría y el enriquecimiento de nitrógeno en nuestras películas de SRSN.

Los defectos radiativos producidos por especies Si_xN_y y QCE se relacionaron con las bandas de PL observadas. Según la relación entre la tasa de crecimiento y el índice de refracción con la temperatura y la relación del gas precursor, se pueden controlar el espesor y las características ópticas de las películas SRSN para aplicarlas como revestimiento fotoluminiscente.

TRABAJO A FUTURO

Como parte del trabajo a futuro se puede considerar los avances que se lograron en el cálculo de las condiciones ideales para lograr el crecimiento esperado para controlar el índice de refracción en base al control de los gases precursores, la temperatura, así como el tiempo de crecimiento para lograr un espesor uniforme y con las características deseadas.

Por lo que considerando un tercer proceso de LPCVD hipotéticamente como trabajo a futuro y en base a la relación de gases precursores de 20 Ro_N a partir de 28 Torr de NH_3 y 1.4 Torr de SiH_4 , la relación de 25 Ro_N se obtendrá a partir de 45.5 Torr de NH_3 y 1.75 Torr de SiH_4 , para finalmente la relación de 80 Ro_N se obtendrá a partir de 40 Torr de NH_3 y 0.50 Torr de SiH_4 , se espera que la velocidad de la tasa de crecimiento sea de 30 nm/min, 22.5nm/min, y 5nm/min, respectivamente bajo estas condiciones, por lo que los espesores esperados se enlistan en la tabla 5.1. Tabla de condiciones para la elaboración del tercer proceso de LPCVD.

Tabla 5.1. Condiciones para proceso de LPCVD.

Muestra	Substrato	Ro_N	Tiempo de Crecimiento	Temperatura	Grosor esperado	Índice de refracción
S7	2"N+ (2.0 $\Omega \cdot cm$)	20.0	1min 59seg	703°C	59.18nm	2.15
S8	CUARZO	20.0	1min 59seg	703°C	59.18nm	2.15
S9	2"N+ (2.0 $\Omega \cdot cm$)	26.0	2min 39seg	703°C	59.68nm	2.20
S10	CUARZO	26.0	2min 39seg	703°C	59.68nm	2.20
S11	2"N+ (2.0 $\Omega \cdot cm$)	80.0	12min 1seg	703°C	60.1nm	2.00
S12	CUARZO	80.0	12min 1seg	703°C	60.1nm	2.00

REFERENCIAS

- [1] Francisco Uribe-González¹, Karim Monfil-Leyva¹, Mario Moreno², Alfredo Morales², Ana L. Muñoz-Zurita³, José A. Luna¹, Jesús Carrillo¹, Alma S.L. Salazar¹, (2024), *Optimization of the LPCVD deposition conditions of Silicon Rich Silicon Nitride for obtain suitable optical properties to be applied as photoluminescent coating*, 1 Researching Center on Semiconductor Devices, Meritorious University Autonomous of Puebla, Av. San Claudio s/n, Col. San Manuel, C.P. 72750 Puebla, México. 2 National Institute of Astrophysics, Optics and Electronics. Luis Enrique Erro 1. Cholula, Puebla, México. 3 Electronics Faculty. Meritorious University Autonomous of Puebla, Av. San Claudio s/n, Col. San Manuel, C.P. 72570 Puebla Col. San Manuel, C.P. 72570 Puebla, México.
- [2] T.K. Todorov, K.B. Reuter, D.B. Mitzi. *High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber. Adv. Mater.* 22 (2010) E156–E159.
- [3] Thomas Meaney, (2023), *Las fortunas del Green New Deal*, New Left Review 138, pp89. 2023.
- [4] Emma Suarez Soto, JPVE (2023), *Reciclaje de Paneles Fotovoltaicos*, Universidad Politecnica de Madrid, pp17.
- [5] Miyana, Cinco Dias, *Como gestionar la inminente avalancha de residuos eólicos y solares*, 26 de octubre de 2021, Available: https://cincodias.elpais.com/cincodias/2021/10/25/companias/1635178723_267417.html.
- [6] Solarpark, (SolarPark.es), [En línea], Available: [https://solarpark.es/energia/de_que_estan_hechos_los_paneles_solares/..](https://solarpark.es/energia/de_que_estan_hechos_los_paneles_solares/)
- [7] Arturo Morales Acevedo. *Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells. Sol. Ene. Mat. Sol. Cells* 90(15) (2006) 2213-2220
- [8] S. Fischer, A. Ivaturi, B. Frohlich, M. Rudiger, A. Richter, K. W. Kramer, B. S. Richards, and J. C. Goldschmidt, “*Upconverter silicon solar cell devices for efficient utilization of sub-band-gap photons under concentrated solar radiation*,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 1, pp. 183–189, 2014.
- [9] Edwin Sebastian, Barrera Mendinello, (2023), *Estudio de las propiedades ópticas estructurales y microestructurales de películas delgadas de SiN_x, crecidas a temperatura ambiente mediante pulverización catódica asistida por radiofrecuencia*, Universidad Autonoma de México.
- [10] E.P. Zaretskaya, V.F. Gramenok, V.B. Zalesski, K. Bente, S. Schorr, S. Zukotynski. *Properties of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin films prepared by selenization/sulfurization of metallic alloys. Thin Solid Films* 515(15) (2007) 5848-5851

- [11] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M.Ch. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, u. Rühle. *Solar cells based on CuInS₂- an overview. Thin Solid Films* 480-481 (2005) 509-515
- [12] T. Trupke, M. Green, and P. Würfel, "Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 7, p. 4117, 2002.
- [13] Israel Vivaldo, Jesús Carrillo, Osvaldo López, Sandra Jiménez, Jesús Martínez, Dulce Murias, José Alberto López. *Study of the photon down-conversion effect produced by thin silicon-rich oxide films on silicon solar cells. Int. Jour. Ener. Res.* 41(3) (2017) 410–416
- [14] M. Vetter, M. Rojahn. *Properties of amorphous Si-rich silicon nitride prepared by rf-magnetron sputtering. Materials Science and Engineering B71* (2000) 321–326
- [15] Chetan Singh Solanki. *Solar Photovoltaics. Fundamentals, Technologies and Applications. 3rd Ed. PHI Learning Private Limited, Delhi* (2015) 312-315
- [16] Ahmed Gabr, *Modelling and Characterization of Down-Conversion and Down-Shifting Processes for Photovoltaic Applications, Ahmed Gabr, Ottawa, Canada, 2016.*
- [17] J. Dutta, I. M. Ream, P. Rota, Cabarrocas. *Multilayered silicon/ silicon nitride thin films deposited by plasma-cvd: effects of crystallization, Laboratoinz de Physique des Interfaces et des Couches Minces, UPR 258 du CNRS, Ecole Polytechnique,F -911 28 Palaiseau, FRANCE, 2015.*
- [18] G. Suchanek, V. Norkus, G. Gerlach. *Low-temperature PECVD-deposited silicon nitride thin films for sensor applications. Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001) 808-812
- [19] J.M. Lacknera, W. Waldhauser, R. Berghauser, R. Ebner, M. Beutl, G. Jakopic, G. Leising, H. Hutter, M. Rosner, T. Schöberl. *Influences of the nitrogen content on the morphological, chemical and optical properties of pulsed laser deposited silicon nitride thin films. Surface & Coatings Technology* 192 (2005) 225– 230
- [20] V. Em. Vamvakas, S. Gardelis. *FTIR characterization of light emitting Si-rich nitride films prepared by low pressure chemical vapor deposition. Surf. & Coat. Tech.* 201 (2007) 9359–9364
- [21] V. Verlaan, A.D. Verkerk, W.M. Arnoldbik, C.H.M. van der Werf, R. Bakker, Z.S. Houweling, I.G. Romijn, D.M. Borsa, A.W. Weeber, S.L. Luxembourg, M. Zeman, H.F.W. Dekkers, R.E.I. Schropp. *The effect of composition on the bond structure and refractive index of silicon nitride deposited by HWCVD and PECVD. Thin Solid Films* 517 (2009) 3499–3502
- [22] Shih-Liang Ku, Cheng-Chung Lee. *Optical and structural properties of silicon nitride thin films prepared by ion-assisted deposition. Optical Materials* 32 (2010) 956–960

- [23] A. El amrani, I. Menous, L. Mahiou, R. Tadjine, A. Touati, A. Lefgoum. *Silicon nitride film for solar cells. Renewable Energy* 33 (2008) 2289–2293
- [24] M. Moreno, D. Daineka, P. Roca i Cabarrocas. *Plasma texturing for silicon solar cells: From pyramids to inverted pyramids-like structures.* 94 (5) (2010) 733–737
- [25] M. Moreno, R. Boubekri, P. Roca i Cabarrocas. *Study of the effects of different fractions of large grains of $\mu\text{-Si:H:F}$ films on the infrared absorption on thin film solar cells.* *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cells* 100 (2012) 16–20
- [26] Yasuhiro. Matsumoto, *Celdas Solares de Silicio: Fundamento y Tendencia. Sección de Electrónica del Estado Sólido, Departamento de Ingeniería Eléctrica, Cinvestav-IPN, México D.F. CP 07360.0* (2010) 1–13.
- [27] Catalano, Jesse L., “*Spontaneous Parametric Down-Conversion and Quantum Entanglement*”, *Portland State University.* (2014) 2–5.
- [28] Lucile Dumonta, Julien Cardina, Patrizio Benzoa, Marzia Carradab, Christophe Labbéa, Andrea L.Richardc, David C. Ingramc, Wojciech M. Jadwisienczakd, Fabrice Gourbilleaua, a) CIMAP CNRS/CEA/ENSICAEN/Unicaen, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex 4, France, b) CEMES-CNRS, 29 rue J. Marvig, 31055 Toulouse, France, c) Department of Physics and Astronomy, Ohio University, Athens, OH 45701, USA, d) School of Electrical Engineering and Computer Science, Ohio University, Stocker Center, Athens OH 45701, USA.
- [29] Ze’ev R. Abrams,^{1,2} Avi Niv,² and Xiang Zhang^{2,3}, *Solar energy enhancement using down-converting particles: A rigorous approach, Applied Science and Technology, University of California, Berkeley, California 94720, USA, 1-9, 2011.*
- [30] Parr, N.L., Martin, G.F. and May, E.R.W., *Special Ceramics 1960 (Edited by P. Popper).* Heywood & Co. Ltd., London (1960).
- [31] T. Nishioka, *New developments in advanced ceramics for 90’s, Toray Research Center Inc. Japan* 624 (1992).
- [32] A.A. Wereszczak, H.T. Lin T.P, Kirkland, M.J. Andrews, S.K.Lee “*Strength and dynamic fatigue of silicon nitride intermediate temperatures*” *Source of materials Science*, 37, 2669-2684, (2002).
- [33] Ferro-ceramic Grinding, Inc. Wakefield, Mass, 2019.
- [34] Jesús González Julián, *Desarrollo de materiales compuestos de Nitruro de Silicio conteniendo en nanotubos de carbono, Nuevas funcionalidades y aplicaciones [2012], consejo superior de investigaciones científicas. Universidad autónoma de Madrid.*
- [35] Jie Zhou, Fang Ye, Xuefeng Cui, Laifei Cheng *, Jianping Li, Yongsheng Liu and Litong Zhang, *Mechanical and Dielectric Properties of Two Types of Si₃N₄ Fibers Annealed at Elevated Temperatures, Science and Technology on*

Thermostructural Composite Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

[36] Tukdogan. E.t., bills, p.m. and tippett, v.a., *j. App. Chem. (1958)332.*

[37] José Lo. Balenzateguí Manzanares, *Tecnología de Células Solares de Silicio Cristalino*, Master en energías renovables y mercadoenergético, DER-CIEMAT, 2008.

[38] Forgeng, w.d. And decker, *b.f. Trans. Mat. Soc. Aime 212 (1958) 343.*

[39] Atkinson, A. and Moulson, A.J., S.R.C. *Research Grant B/SR/7943, Progress Report N^ 4. Ceramics Detp., The University of Leeds (1974).*

[40] Naruse. W., Mojiri, M. and Tada, M., *J. Japan, Institute of Metals 35 (1971) 731.*

[41] Messier, D.R., Wong, P. and Ingram, A.E.,J. “*Effect of oxide impurities on the nitridation of high purity silicon*”, 1363–1365 (1974), *Journal of Materials Science.*

[42] Blegen, K., *Special Ceramics 6 (Edited by P. Popper). The British Ceramic Research Association, Stoke - on - Trent (1975) p. 223.*

[43] Campos Loriz, D., *Revista de la ETS Ingenieros Industriales de Tarrasa, 2 (1977) 44.*

[44] Esteban Ojeda Durán. *Estudio de películas de SiOx obtenidas por HFCVD para su aplicación como recubrimiento en celdas solares de silicio cristalino. Tesis de Maestría en Dispositivos Semiconductores. ICUAP-BUAP (2015)*

[45] Dharmadhikari VS (1987) *Characterization of plasma-deposited silicon nitride coating used for integrated circuit encapsulation. Thin Solid Films 153:459–468*

[46] Scardera G, Puzzer T, Conibeer G, Green MA (2008) *Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films. J Appl Phys 104:104310. <https://doi.org/10.1063/1.3021158>*

[47]. Rohatgi A, Yelundur V, Jeong J, Ebong A, Rosenblum MD, Hanoka JI (2002) *Fundamental understanding and implementation of Al-enhanced PECVD SiNx hydrogenation in silicon ribbons. Sol Energy Mater Sol Cells 74:117–126*

[48] French PJ, Sarro PM, Mall´ee R, Fakkeldij EJM, Wolffenbuttel RF (1997) *Optimization of a low-stress silicon nitride process for surface-micromachining applications. Sensors and Actuators A 58:149–157.*

[49] Momeni B, Hosseini ES, Askari M, Soltani M, Adibi A (2009) *Integrated photonic crystal spectrometers for sensing applications. Opt Commun 282:3168–3171*

- [50]. Raquel Polanco Rodríguez, *“Procesos de Unión y estudios de interface en Si₃N₄ y ZrO₂” Instituto de Cerámica y Vidrio Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid 2007.*
- [51] Brenda Irais Treviño Carmona (Cascarilla de Arroz), *“Síntesis y sinterización de SiC y SiN a partir de la cascarilla de arroz” (2001), Universidad Autónoma de Nuevo León.*
- [52] Janaf Thermomechanical Tables, D.R. Stull, H. Prophet Eds, *US Government Printing Office 2nd Edition.*
- [53] Liang Liu, Wei-Gvo Liu, NaCao, Chang Long Cai, *“Study on the Performance of PECVD, Silicon Nitride Thin Films, School of Photoelectronic Engineering” Xián Technological University Xi’lan China (2013).*
- [54] D. Shermann, D. Brandon, *“Mechanical properties and Their Relation to Microstructure”, in R.Riedel (Ed) Handbook of ceramic Hard Materials, Wiley VHC, Weinheim, 66.*
- [55] Emilia M. Esposito, Lucia V Mercaldo, Paola Delli, Veneri, Laura Lancellotti, Carlo Privato, *Annealing Effects on PECVD-grown Si rich aSiNxThin Films, ScienceDirect Elsevier, Energy Procedia 2 (2010) 159-164.*
- [56] V. Prodanovic, H.W. Chan, J. Smedley, A. Thevlings. S. Tao, Hud. Graf. P.M. Sarro. *“Optimization of Silicon Rich Silicon Nitride films for Electron multiplication in Timed Photon Counters”, Science Direct Elsevier, Engineering Proceed (2015).*
- [57] W.A. Curtin, B.W. Sheldon, *“CNT-Reinforced Ceramics and Metal”, Matter Today. 11(2004), 44.*
- [58] *Thermal and Electrical Properties of Silicon Nitride Substrates” (2017), Convergence R&D Division Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Republic of Korea.*
- [59] K. Deenama Vargheese and G.Mohan Rao. *“Electrical properties of Silicon Nitride Films Prepared by Electron Cyclotron Resonance assisted Sputter Deposition” Department of Instrumentation, India.*
- [60] A. de Pablos, M.I.Osendi, P. Miranzo, *“Effect of Microestructure on The Thermal Conductivity of Hot Pressed Silicon Nitride Materials” J. An Ceramic Society, 85 (2002), 200.*
- [61] Shakil Mohamed, Michael T. Nimmo, Anton V. Malko and Christopher Li. Hinkle. *“Chemical bonding and Defects States of LPCVD grown Silicon Rich Silicon Nitride for Quantum dot Applications” (2014), Journal of Vacuum Science & Technology.*
- [62] C.W. Jiang and M.A. Green, *J. Appl. Phys. 99, 114902 (2006).*
- [63] William D.Calister Jr., James F. Shacerlford, *“Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros”, Ed. Reverté. (1998).*

- [64] S. A. Campbell, *Fabrication Engineering at the Micro- and Nanoscale*, 4th Ed., Oxford University Press (2013).
- [65] Dr. Alan Doolittle, *Georgia Tech, ECE6450: CVD and Epitaxy*.
- [66] Nanotechnology Devices, *Department of Physics, University of Oslo*, 2019.
- [67] I.H. Hutchinson: *Introduction to Plasma Physics*, <http://silas.psfc.mit.edu/introplasma/chap1.html>.
- [68] A. Barron, "Deposición química de vapor", *sitio web de Connexions*, 12 de marzo de 2014.
<http://cnx.org/content/m25495/1.2/>
- [69] Oxford Instruments, *Plasma Technology*.
http://www.ndl.org.tw/cht/doc/3-1-1-0/T19/T19_B1.pdf
- [70] *Conformal step coverage of PECVD SixNy Royal Philips Electronics*,
<http://www.hitech-projects.com/dts/docs/pecvd.htm>
- [71] Ronald Curley, Thomas McCormack, and Matthew Phipps, *Low-pressure CVD and Plasma Enhanced CVD*,
- [72] A Stoffel, A Kovács, W Kronast and B Müller, "LPCVD against PECVD for micromechanical applications" *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 6 No. 1 pp. 20-33, Mar. 1996.
- [73] Ivanda, Mile, "Implementation and Development of the LPCVD Process", [Online], Available:
http://www.irb.hr/en/str/zfm/labs/lmf/Previous_projects/LPCVD/
[Accessed: 24 Nov. 2011].
- [74] Dow Corning, "Chemical Vapor Deposition", [Online], Available:
http://www.dowcorning.com/content/etronics/etronicschem/etronics_newcvd_tutorial3.asp?DCWS=Electronics&DCWSS=Chemical%20Vapor%20Deposition [Accessed: 25 Nov. 2011]
- [75] Doolittle, Alan, "Thin Film Deposition and Epitaxy", [Online], Available FTP:
<http://users.ece.gatech.edu/~alan/ECE6450/Lectures/ECE6450L13and14-CVD%20and%20Epitaxy.pdf> [Accessed: 23 Nov. 2011].
- [76] K. H. Jack "Review: "Silicon and related nitrogen ceramic", *Journal of the material*, 11,1135-1158 (1976).
- [77] A. Zerr, G. Miehe, G. Sehiou, M. Schwats, E. Kroke, "Synthesis of cubic silicon nitride", *Nature* 400, 11, 6742, 340-42, (1999).
- [78] R. Ridel (editor "Handbook at ceramic hard material, vol 2" Wiley VCH (2000).

- [79] H.M. Jennings “Review: On reactions between silicon and nitrogen” *Journal of the material Science*, 18, 951-967, (1983).
- [80] F.L. Riley “Silicon nitride and related materials” *Journal of American ceramic society*, 83, (2) 245-65. (2000).
- [81] P.F. Becher, W.Y. Sun, K.P. Pluckett, K.B. Alexander, C.H. Hisuen, H.T. Lin, S. B. Wafers, C.G. “Microstructural desing of silicon nitride with improval fracture toughness. (1990).
- [82] G. Ziegler, J. Heinrch, G. Wötting, “Review Relations between processing microstructure and properties of dense and reaction bonded silicon nitride”, *Joojournal of the material Science* 22. (1997).
- [83] T.K. Todorov, K.B. Reuter, D.B.Mitzi. High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber. *Adv. Mater.* 22 (2010) E156–E159.
- [84] S. Fischer, A. Ivaturi, B. Frohlich, M. Rudiger, A. Richter, K. W. Kramer, B. S. Richards, and J. C. Goldschmidt, “Upconverter silicon solar cell devices for efficient utilization of sub-band-gap photons under concentrated solar radiation,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 1, pp. 183–189, 2014.
- [85] Wayne, R. *Chemestry of Atmospheres*, Oxford University. Pr. Oxford (2000).
- [86] Arturo Morales Acevedo. Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells. *Sol. Ene. Mat. Sol. Cells* 90(15) (2006) 2213-2220
- [87] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M.Ch. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, u. Rühle. Solar cells based on CuInS₂- an overview. *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 509-515
- [88] E.P. Zaretskaya, V.F. Gramenok, V.B. Zaleski, K. Bente, S. Schorr, S. Zukotynski. Properties of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin films prepared by selenization/sulfurization of metallic alloys. *Thin Solid Films* 515(15) (2007) 5848-5851
- [89]. Duttagupta, S., Ma, F., Hoex, B., Mueller, T. and Aberle, A. (2012) Optimised Antireflection Coatings Using Silicon Nitride on Textured Silicon Surfaces Based on Measurements and Multidimensional Modeling. *Energy Procedia*, 15, 78-83, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.009>
- [90]. D.Murias, M.Moreno, C. Reyes Betanzo, A. Torres, P.Rosales, J. Martinez, R. Ambrosio, P.Roca i Cabarrocas, N.Carlos and Itzmoyotl, “*Effect of substrate temperatura on the plasma texturing process of c-Si wafers for black silicon solar cells*”, *Applications and Materials Science*, 30 April 2016, DOI: 10.1002/pssa.201532954.
- [91] Béchir Rezgui, Abel Sibai, Tetyana Nychyporuk, Mustapha Lemiti, Georges Brémond. Photoluminescence and optical absorption properties of silicon quantum dots embedded in Si-Rich silicon nitride matrices, Elsevier 2009.

- [92] Takeoda, S.; Fujii, M.; Hayashi, S. Size-dependent photoluminescence from Surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime. *Phys. Rev. B* 2000, 62, 16820-16825.
- [93] D.M.Zhingunov, A.A. Popov, Yu. M. Chesnokov, A.L. Vasiliev, A.M. Ledev, "Near-IR Emitting Si Nanocrystals Fabricated by thermal Annealing of SiNx/Si3N4 Multilayers", *Applied Sciences*, MDPI, November 2019.
- [94] Chen, X.; Yang, W.; Yang, P.; Yuan, J.; Zhao, F.; Hao, J.; Tang, Y. Size-controlled Si Quantum dots embedded in B-doped SiNx/Si3N4 superlattice for Si quantum dot solar cells. *J.Mater. Sci. Mater Electron.* 2017, 28,1322-1327.
- [95] So, Y-H.;Huang, S.; Conibeer, G.; Green, M.A. Formation and Photoluminescence of Si nanocrystals in solid films 2011, 519.
- [96] Linnros, J.; Lalic, N.; Galeckas, A.; Grivickas, V. Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO2. *J. Appl. Phys.* 1999, 86, 6128-6134.
- [97] Vivek Sharma, Clarence Tracy, Dieter Schroder, Stanislaw Heresimenka, William Dauksher and Stuart Bowden, Manipulation of K Center Charge Staates in silicon nitride films to achieve excellent Surface passivation for silicon solar cells. Doi: 10.1063/1.4863829, *Appl. Phys. Lett.* 104, 053503.
- [98] Deshpande S. V. Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition – *J. Appl. Phys.* 77, N12, 1995, 6534-6541 P.
- [99] Ko C. Annealing effects on the photoluminescence of amorfous silicon-nitride films. – *J. Kor. Phys. Soc.* 48, N6, 2006, 1277 – 1280p.
- [100] Irina N. Parkhomenko, Fadei F. Komarov, Ludmila A. Vlasukova, Oleg V. Milchain. Annealing Effect on the photoluminescence of Si. *Rich Silicon Nitride films grown by PECVD y LPCVD.* 2012.
- [101] L. Dai Negro. J.H. Yi. M. Hiltunen, J. Michel, L.C.Kimerling, Light-emitting silicon-rich nitride systems and photonic structures, *Taylor & francsic march* 2006.
- [102] Emilia M. Esposito, Lucia V. Mercado, Paola Delli Veneri, Laura Lancellotti, Carlo Privato., Annealing Effects on PECVD-grown Si rich aSiNx Thin films, *Elsevier Science Direct*, 2009.
- [103] T.Torchynska, L. Khomenkova and A. Slaqui, Modification of light Emission in Si. *Rich Silicon Nitride Films Versus Stoichiometry and Excitation light Energy*, *CrossMark* 2018.
- [104] Béchir Rezgui, Abel Sibai, Tetyana Nychporuk, Mustapha Lemiti, Georges Brémond. Photoluminescence and optical absorption properties of silicon quantum dots embedded in Si-Rich silicon nitride matrices, *Elsevier* 2009.

- [105] Juan E. Hoyos-García, Caracterización óptica y morfológica de partículas de silicio en una matriz SiNx obtenidas por PECVD, Instituto Politécnico Nacional, 2006.
- [106] Kirill O. Bugaev, Anastasia A. Zelenina, Vladimir A. Volodin, Vibrational Spectroscopy of Chemical Species in Silicon and Silicon-Rich Nitride Thin Films, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk 63090, Russia. 2011.
- [107] S.S. Nekrashevich, A.V. Shaposhnikov, V.A. Gritsenko, Study of the atomic and electronic structures of amorphous silicon nitride and defects in it, institute of semiconductor physics, Siberian Branch, Russian Academy of sciences. 2011.
- [108] Yanhui Li, Li-Wang, Shaowu Yin, Fuming Yang, Ping Wu, Rapid Crystallization Process of Amorphous Silicon Nitride, University of Science, Beijing, 2011.
- [109] Wugang Liao, Xianbin Zeng, Xixing Wen, Wenjun Zheng and Wei Yao, Synthesis and Optical Properties of Si-Rich Containing Silicon Quantum Dots, School of Optical and Electronic Information Huazhong University of Science Wuhan, China. 2013.
- [110] Scardera, Giuseppe & Puzzer, T. & Conibeer, Gavin & Green, Martin. (2008). Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films. *Journal of Applied Physics*. 104. 104310 - 104310. 10.1063/1.3021158.
- [111] Xie, Min & Li, Dongsheng & Wang, Feng & Yang, Deren. (2011). Luminescence Properties of Silicon-Rich Silicon Nitride Films and Light Emitting Devices. *ECS Transactions*. 35. 3-19. 10.1149/1.3647900.
- [112] Béchir Rezgui, Abel Sibai, Tetyana Nychporuk, Mustapha Lemiti, Georges Brémond. Photoluminescence and optical absorption properties of silicon quantum dots embedded in Si-Rich silicon nitride matrices, Elsevier 2009.
- [113] Takeoda, S.; Fujii, M.; Hayashi, S. Size-dependent photoluminescence from Surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime. *Phys. Rev. B* 2000, 62, 16820-16825.
- [114] D.M.Zhingunov, A.A. Popov, Yu. M. Chesnokov, A.L. Vasiliev, A.M. Lebedev, "Near-IR Emitting Si Nanocrystals Fabricated by termal Annealing of SiNx/Si3N4 Multilayers", *Applied Sciences*, MDPI, November 2019.
- [115] Chen, X.; Yang, W.; Yang, P.; Yuan, J.; Zhao, F.; Hao, J.; Tang, Y. Size-controlled Si Quantum dots embedded in B-doped SiNx/Si3N4 superlattice for Si quantum dot solar cells. *J.Mater. Sci. Mater Electron*. 2017, 28,1322-1327.
- [116] So, Y-H.;Huang, S.; Conibeer, G.; Green, M.A. Formation and Photoluminescence of Si nanocrystals in solid films 2011, 519.

- [117] Linnros, J.; Lalic, N.; Galeckas, A.; Grivickas, V. Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO₂. *J. Appl. Phys.* 1999, 86, 6128-6134.
- [118] Vivek Sharma, Clarence Tracy, Dieter Schroder, Stanislaw Heresimenka, William Dauksher and Stuart Bowden, Manipulation of K Center Charge States in silicon nitride films to achieve excellent Surface passivation for silicon solar cells. Doi: 10.1063/1.4863829, *Appl. Phys. Lett.* 104, 053503.
- [119] Deshpande S. V. Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition – *J. Appl. Phys.* 77, N12, 1995, 6534-6541 P.
- [120] Ko C. Annealing effects on the photoluminescence of amorphous silicon-nitride films. – *J. Kor. Phys. Soc.* 48, N6, 2006, 1277 – 1280p.
- [121] Irina N. Parkhomenko, Fadei F. Komarov, Ludmila A. Vlasukova, Oleg V. Milchain. Annealing Effect on the photoluminescence of Si. Rich Silicon Nitride films grown by PECVD y LPCVD. 2012.
- [122] L. Dai Negro. J.H. Yi. M. Hiltunen, J. Michel, L.C.Kimerling, Light-emitting silicon-rich nitride systems and photonic structures, Taylor & francis march 2006.
- [123] Emilia M. Esposito, Lucia V. Mercado, Paola Delli Veneri, Laura Lancellotti, Carlo Privato., Annealing Effects on PECVD-grown Si rich aSiN_x Thin films, Elsevier Science Direct, 2009.
- [124] T.Torchynska, L. Khomenkova and A. Slaqui, Modification of light Emission in Si. Rich Silicon Nitride Films Versus Stoichiometry and Excitation light Energy, CrossMark 2018.
- [125] Béchir Rezgui, Abel Sibai, Tetyana Nychporuk, Mustapha Lemiti, Georges Brémont. Photoluminescence and optical absorption properties of silicon quantum dots embedded in Si-Rich silicon nitride matrices, Elsevier 2009.
- [126] Juan E. Hoyos-García, Caracterización óptica y morfológica de partículas de silicio en una matriz SiN_x obtenidas por PECVD, Instituto Politécnico Nacional, 2006.
- [127] Kirill O. Bugaev, Anastasia A. Zelenina, Vladimir A. Volodin, Vibrational Spectroscopy of Chemical Species in Silicon and Silicon-Rich Nitride Thin Films, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk 63090, Russia. 2011.
- [128] S.S. Nekrashevich, A.V. Shaposhnikov, V.A. Gritsenko, Study of the atomic and electronic structures of amorphous silicon nitride and defects in it, institute of semiconductor physics, Siberian Branch, Russian Academy of sciences. 2011.

- [129] Yanhui Li, Li-Wang, Shaowu Yin, Fuming Yang, Ping Wu, Rapid Crystallization Process of Amorphous Silicon Nitride, University of Science, Beijing, 2011.
- [130] Wugang Liao, Xianbin Zeng, Xixing Wen, Wenjun Zheng and Wei Yao, Synthesis and Optical Properties of Si-Rich Containing Silicon Quantum Dots, School of Optical and Electronic Information Huazhong University of Science Wuhan, China. 2013.
- [131] Scardera, Giuseppe & Puzzer, T. & Conibeer, Gavin & Green, Martin. (2008). Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films. *Journal of Applied Physics*. 104. 104310 - 104310. 10.1063/1.3021158.
- [132] Xie, Min & Li, Dongsheng & Wang, Feng & Yang, Deren. (2011). Luminescence Properties of Silicon-Rich Silicon Nitride Films and Light Emitting Devices. *ECS Transactions*. 35. 3
- [133] R. Huang, D. Q. Wang, H. L. Ding, X. Wang, K. J. Chen, J. Xu, Y. Q. Guo, J. Song, and Z. Y. Ma, Enhanced electroluminescence from SiN-based multilayer structure by laser crystallization of ultrathin amorphous Si-rich SiN layers, State Key Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, People's Republic of China and Department of Physics and Electrical Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou, Guangdong, 521041, People's Republic of China, rhuang@hstc.edu.cn
- [134] J. BAUER Optical Properties, Band Gap, and Surface Roughness of Si₃N₄, *phys. stat. sol. (a)* 39, 411 (1977), Subject classification: 2; 13.1; 20.1; 22, Sektion Geratetechnik der Technischen Hochschule Ilmenau
- [135] Carlos David Ramos Vilchis, *Estudio de las propiedades fotoluminiscentes de películas de nitruro de silicio no estequiométrico*, Universidad Nacional Autónoma de México, México DF 2011.
- [136] Hieu T.Nguyen a,n, FiacreE.Rougieux a, DiYana, YimaoWan a, SudhaMokkapati b, SilviaMartindeNicolas c, JohannesPeterSeif c, StefaanDeWolf c, DanielMacdonald a, *Characterizing amorphous silicon, silicon nitride, and diffused layers in crystalline silicon solar cells using micro-photoluminescence spectroscopy*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Elsevier, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 145(2016)403-411.