



# **Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**

---

---

**Facultad de Ciencias de la Electrónica**

**Licenciatura en Ingeniería en Energías Renovables**

**“Fenómenos fotovoltaicos en estructuras tipo MOS”**

**Tesis presentada para obtener el grado de Licenciatura**

**Presenta:**

**Brenda Patricia Jiménez Ramírez**

**Director de Tesis:**

**Dr. José Alberto Luna López**

**Asesor:**

**Dr. Roberto Carlos Ambrosio Lázaro**

**Diciembre 2020**

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco de forma muy especial y sincera a mis asesores de tesis el Dr. José Alberto Luna López y el Dr. Roberto Carlos Ambrosio Lázaro, por las asesorías y todo el apoyo brindado para el presente trabajo.

A los proyectos CONACYT-CB-255062, VIEP-LULJ-EXC-2018 y al Cuerpo académico de Semiconductores Nanoestructurados y Orgánicos, por el apoyo para concluir este trabajo de tesis.

Al instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP) por prestar los equipos de perfilometría y UV-VIS.

Al INAOE por prestar sus equipos de fotoluminiscencia y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

Al Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores por las instalaciones prestadas.

A Zaira Jocelyn Hernández Simón y Gabriel Omar Mendoza Conde, por el apoyo y orientación que me brindaron para la realización de esta tesis.

A mi familia, quienes han sido la guía y el camino para poder llegar a este punto de mi carrera.

# Índice General

<b>Introducción .....</b>	<b>5</b>
<b>Justificación .....</b>	<b>6</b>
<b>Objetivos .....</b>	<b>7</b>
<i>Objetivo general.....</i>	<i>7</i>
<i>Objetivos particulares .....</i>	<i>7</i>
<b>Organización de la tesis .....</b>	<b>8</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>9</b>
<b>CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>12</b>
1.1 <i>Oxido de silicio fuera de estequiometría (SiO<sub>x</sub>) .....</i>	<i>12</i>
1.2 <i>Sistema de depósito químico asistido por filamento caliente (HFCVD) .....</i>	<i>12</i>
1.3 <i>Técnicas de caracterización óptica y estructural en películas .....</i>	<i>14</i>
1.3.1 <i>Perfilometría .....</i>	<i>14</i>
1.3.2 <i>Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....</i>	<i>15</i>
1.3.3 <i>Fotoluminiscencia .....</i>	<i>16</i>
1.3.4 <i>Transmitancia UV-vis .....</i>	<i>18</i>
1.4 <i>Estructuras Metal Oxido Semiconductor (MOS).....</i>	<i>19</i>
1.5 <i>Efecto fotovoltaico en estructuras MOS.....</i>	<i>21</i>
1.6 <i>Fotoconductividad en estructuras MOS .....</i>	<i>24</i>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>25</b>
<b>CAPÍTULO 2: PROCESO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>28</b>
2.1 <i>Proceso de depósito de las películas de SiO<sub>x</sub> .....</i>	<i>28</i>
2.1.1 <i>Parámetros de depósito de las películas de SiO<sub>x</sub> .....</i>	<i>29</i>
2.1.2 <i>Tratamiento térmico de las películas de SiO<sub>x</sub> .....</i>	<i>30</i>
2.2 <i>Caracterización óptica de las películas de SiO<sub>x</sub>.....</i>	<i>30</i>
2.3 <i>Realización de la estructura tipo Au/ SiO<sub>x</sub>/Si .....</i>	<i>30</i>
2.3.1 <i>Depósito de los contactos de la estructura Au/ SiO<sub>x</sub>/Si. ....</i>	<i>31</i>
2.3.2 <i>Densificado de las estructuras. ....</i>	<i>33</i>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>34</b>
<b>CAPÍTULO 3: PROCESO EXPERIMENTAL RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS CARACTERIZACIONES REALIZADAS A LAS PELÍCULAS SiO<sub>x</sub> .....</b>	<b>36</b>
3.1 <i>Perfilometría.....</i>	<i>36</i>
3.2 <i>Transmitancia.....</i>	<i>37</i>

3.3 Fotoluminiscencia (FL).....	41
3.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	46
<b>Bibliografía .....</b>	<b>50</b>
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS CARACTERIZACIONES ELÉCTRICAS REALIZADAS A LAS ESTRUCTURAS MOS .....</b>	<b>53</b>
4.1 Mediciones corriente-voltaje.....	53
4.2 Mediciones corriente-tiempo y voltaje-tiempo. ....	64
4.2.1 Respuesta espectral, eficiencia cuántica externa y eficiencia cuántica interna .....	68
<b>Bibliografía .....</b>	<b>82</b>
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES .....</b>	<b>85</b>
<b>Índice de tablas y figuras .....</b>	<b>86</b>

## Introducción

En las últimas dos décadas, el agotamiento de los recursos energéticos no renovables, como los combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo), ha sido una gran preocupación a nivel mundial. Por lo que la humanidad también ha comenzado a desarrollar varios sistemas de generación de energía, que dependen de los recursos de energías renovables, incluida la energía eólica, geotérmica, mareomotriz e hidroeléctrica [1–4]. Algunas fuentes de energía renovables están limitadas por el terreno y factores ambientales que los hacen desfavorables para la recolección de energía. Por lo que, la energía solar se considera una fuente de energía verde prometedora porque está menos limitada por el medio ambiente [5,6].

Actualmente, uno de los materiales semiconductores más importantes para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos es el silicio. Partiendo de la necesidad de obtener materiales semiconductores basados en silicio que logren absorción y emisión de luz, el óxido de silicio fuera de estequiometría ( $\text{SiO}_x$ ) es un material importante por sus propiedades ópticas y eléctricas [7].

El  $\text{SiO}_x$  es un material de doble fase formado por islas de silicio incrustadas o nc-Si en una matriz de óxido de silicio ( $\text{SiO}$ ) [8] y sus propiedades han sido extensamente estudiadas debido a sus aplicaciones optoelectrónicas y a que éstas varían con el exceso de silicio contenido en las películas [9-11].

Actualmente se han realizado diversas investigaciones para caracterizar el comportamiento eléctrico de películas y diversas estructuras con  $\text{SiO}_x$ , y gracias a ello se ha podido observar que bajo algunas condiciones con  $\text{SiO}_x$  como película delgada se presentan peculiaridades ópticas y estructurales interesantes, como capas absorbentes de radiación UV-Visible debido al efecto combinado de los nanocristales de silicio y defectos inmersos en las películas [12], estas propiedades pueden ser potencialmente utilizadas para obtener el efecto fotovoltaico en estructuras tipo Metal Oxido Semiconductor (MOS) con  $\text{SiO}_x$ .

## Justificación

A la fecha el uso de fuentes de energía convencionales genera gran contaminación y el costo económico es muy alto, por este motivo el uso de fuentes de energía alternativas ha tomado relevancia en los últimos años, dentro de las energías renovables la energía solar es actualmente una de las fuentes de energía más importantes debido a que la generación de electricidad es de forma limpia. Además, otra justificación importante y el motivo para plantear este proyecto de investigación fue el buen resultado que se obtuvo de una investigación realizada recientemente [13-17] para determinar las propiedades eléctricas de estructuras tipo MOS en el cual no solo se mostró el efecto fotovoltaico, sino que también estuvo presente en algunos dispositivos bajo condiciones de luz UV de manera muy marcada, además de obtener otros fenómenos eléctricos de interesante aplicación.

Recientemente se pudo observar que en algunas muestras surgía el efecto fotovoltaico por lo que se tienen las bases para seguir trabajando en una investigación más detallada y profunda, que permita describir las propiedades fotovoltaicas presentes en las estructuras realizadas con lo que posteriormente se podría lograr el mejoramiento, y una posible aplicación de esta tecnología a la creación de celdas solares con materiales nanoestructurados más eficientes.

En este trabajo se pretende obtener una aportación en cuanto a conocimiento teórico-experimental de las propiedades fotovoltaicas en películas de  $\text{SiO}_x$  depositado mediante HFCVD. Así como también de las propiedades eléctricas y fotovoltaicas de estructuras tipo MOS con películas de  $\text{SiO}_x$ .

## Objetivos

### Objetivo general

Analizar las propiedades fotovoltaicas en estructuras tipo MOS (Au/SiO<sub>x</sub>/Si/Au) para contribuir con nuevos resultados respecto al efecto fotovoltaico en estructuras de película delgada de SiO<sub>x</sub>.

### Objetivos particulares

- Estudiar la bibliografía necesaria para interpretar los resultados obtenidos de manera pertinente: operación de estructuras tipo MOS, propiedades ópticas y composicionales del óxido de silicio fuera de estequiometría (SiO<sub>x</sub>), y el efecto fotovoltaico.
- Analizar las caracterizaciones ópticas y composicionales de las películas de óxido presentes en las estructuras tipo MOS mediante: fotoluminiscencia, transmitancia, perfilometría, espectroscopia infrarroja mediante transformada de Fourier y elipsometría espectroscópica.
- Realizar las caracterizaciones eléctricas de: Corriente-Voltaje (I-V), Corriente-Tiempo (I-T) y Voltaje-Tiempo (V-T) bajo condiciones de oscuridad, luz blanca y luz con diferente longitud de onda con barridos que van desde los 200nm a los 1000nm con el fin de crear un perfil del comportamiento fotovoltaico de cada estructura MOS con SiO<sub>x</sub>.
- Analizar los resultados obtenidos de las caracterizaciones ópticas y eléctricas.

## Organización de la tesis

- En el capítulo 1 se presenta el marco teórico acerca del  $\text{SiO}_x$ , técnica de depósito por HFCVD, las técnicas empleadas para la caracterización de películas de  $\text{SiO}_x$ , estructuras tipo MOS y la teoría del efecto fotovoltaico y fotoconducción.
- En el capítulo 2 se muestra el proceso experimental para la obtención de las películas y la realización de las estructuras Au/  $\text{SiO}_x$  / Si tipo MOS, así como las caracterizaciones realizadas en el presente trabajo.
- En el capítulo 3 se presentan los resultados y el análisis de las caracterizaciones realizadas a las películas  $\text{SiO}_x$ .
- En el capítulo 4 se muestran los resultados y análisis obtenidos de las caracterizaciones eléctricas realizadas a las estructuras Au/  $\text{SiO}_x$  /Si.
- En el capítulo 5 se presentan las conclusiones del trabajo de tesis.

## Bibliografía

- [1] Khojasteh, D., Khojasteh, D., Kamali, R., Beyene, A., & Iglesias, G. (2018). Assessment of renewable energy resources in Iran; with a focus on wave and tidal energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 2992-3005.
- [2] Amponsah, N. Y., Troldborg, M., Kington, B., Aalders, I., & Hough, R. L. (2014). Greenhouse gas emissions from renewable energy sources: A review of lifecycle considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 461-475.
- [3] Gooch, D. J. (2000). Materials issues in renewable energy power generation. *International Materials Reviews*, 45(1), 1-14.
- [4] Leonzio, G. (2017). Solar systems integrated with absorption heat pumps and thermal energy storages: state of art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 492-505.
- [5] Hansen, K., & Vad Mathiesen, B. (2018). Comprehensive assessment of the role and potential for solar thermal in future energy systems. *Solar Energy*, 169, 144-152.
- [6] Shahsavari, A., & Akbari, M. (2018). Potential of solar energy in developing countries for reducing energy-related emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 275-291.
- [7] Yu, Z., & Aceves-Mijares, M. (2005). Study of the conduction properties of silicon-rich oxide under illumination. *Thin Solid Films*, 473(1), 145-150.
- [8] Berman Mendoza, D. (2005) Sensor de radiación de silicio y SRO con eficiencia mejorada en el UV. Tesis Doctoral, INAOE.
- [9] DiMaria, D. J., Dong, D. W., Falcony, C., Theis, T. N., Kirtley, J. R., Tsang, J. C., ... Brorson, S. D. (1983). Charge transport and trapping phenomena in off-stoichiometric silicon dioxide films. *Journal of Applied Physics*, 54(10), 5801-5827.
- [10] DiMaria, D. J., Kirtley, J. R., Pakulis, E. J., Dong, D. W., Kuan, T. S., Pesavento, F. L., ... Brorson, S. D. (1984). Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands. *Journal of Applied Physics*, 56(2), 401-416.
- [11] Aceves, M., Falcony, C., Reynoso Hernandez, A., Calleja, W., & Torres, A. (1996). The conduction properties of the silicon/off-stoichiometry-SiO<sub>2</sub> diode. *Solid-State Electronics*, 39(5), 637-644.
- [12] Vázquez Valerdi D. E. (2011) Estudio de las propiedades morfológicas y ópticas de películas de óxido de silicio no estequiométrico depositado mediante HFCVD. Tesis de Maestría, CIDS BUAP.
- [13] Luna López J.A, Aceves Mijares M., O. Malik, J. Pedraza y C. Falcony, (2005) Proc. ICO20, 20 thcongress of the International Commission for Optics, Changchun, China. 6029.
- [14] Luna López J.A., Morales Sánchez A., Aceves Mijares M., Yu Z, C. Dominguez , *J Vac (2009)Sci Technol A* 27(1) 57.
- [15] Luna López, J. A., García Salgado, G., Díaz Becerril, T., López, J. C., Vázquez Valerdi, D. E., Juárez Santiesteban, H., Coyopol, A. (2010c). FTIR, AFM and PL properties of thin SiO<sub>x</sub> films deposited by HFCVD. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1-3), 88-92.
- [16] Vazquéz Valerdi, D. E., Luna López, J. A., Carrillo López J., García Salgado, G., Benítez Lara, A., Espinosa Torres, N. D. (2014). Compositional and optical properties of SiO<sub>x</sub> films and (SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>y</sub>)

junctions deposited by HFCVD. Nanoscale Research Letters. 9 422.

[17] Z. J. Hernández-Simón. (2016) Estudio de las propiedades eléctricas en bicapas de SiOx para su posible aplicación en celdas solares. Tesis de Licenciatura, CIDS BUAP.

# Capítulo

# 1

# Marco Teórico

# CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

## 1.1 Óxido de silicio fuera de estequiometría ( $\text{SiO}_x$ )

El óxido de silicio rico en silicio (SRO) también llamado  $\text{SiO}_x$  donde; O representa al oxígeno y Si representa al silicio, es un material multifase formado por óxido de silicio estequiométrico ( $\text{SiO}_2$ ), subóxidos no estequiométricos ( $\text{SiO}_x$ ,  $x < 2$ ), y nanocristales de silicio [1]. Las películas de  $\text{SiO}_x$  se pueden obtener por diferentes técnicas como: implantación de iones de silicio (SITO por sus siglas en inglés), pulverización reactiva, coevaporación, depósito químico en fase vapor a baja presión (LPCVD por sus siglas en inglés), depósito químico en fase vapor activado por plasma (PECVD por sus siglas en inglés) entre otras [1]. Para el presente trabajo de tesis fue usada la técnica de depósito químico en fase vapor por filamento caliente (HFCVD por sus siglas en inglés).

El  $\text{SiO}_x$  es un material de gran interés para su estudio, ya que de acuerdo al contenido de oxígeno, o exceso de silicio, muestra algunas composiciones estructurales especiales, morfológicas, así como cambios en las propiedades ópticas y eléctricas de estos materiales con lo cual se podrían crear materiales acorde a las necesidades de una aplicación en específico [2].

## 1.2 Sistema de depósito químico asistido por filamento caliente (HFCVD)

La técnica de depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD) es un proceso químico utilizado en la obtención de óxido de silicio no estequiométrico [3]. El reactor HFCVD se diseñó y construyó en el Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores con la finalidad de contribuir en la obtención de materiales nanoestructurados ( $\text{SiO}_x$ ).

El sistema de depósito HFCVD utilizado está constituido por tres zonas principales la entrada de gases, el reactor y la salida de los subproductos gaseosos [3]. La entrada de gases está compuesta por tubería de acero inoxidable, llaves de paso y elementos que nos permiten controlar el flujo de hidrógeno. El reactor se conforma por una cámara hermética de acero inoxidable, donde se lleva a cabo la reacción y está constituido por la regadera para el flujo de hidrógeno, un porta muestras que nos permite variar la distancia de fuente a sustrato (dfs) y los filamentos. Por último, la salida de gases está conectada a una bomba de vacío que se utiliza en

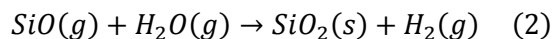
la extracción de los subproductos formados durante la reacción, además de mantener el reactor en vacío antes y después de los depósitos.

Para realizar el depósito de las películas de  $\text{SiO}_x$  la técnica consiste básicamente en la disociación de hidrógeno molecular a partir de un filamento incandescente mantenido a  $2000^\circ\text{C}$ . El hidrógeno atómico, altamente reactivo obtenido de esta disociación, es usado para el decapado de una fuente sólida de cuarzo [4] las cuales son 11 barras cilíndricas que miden 11 cm de largo y tienen un diámetro de 2.5 mm, es así como se obtienen precursores volátiles.

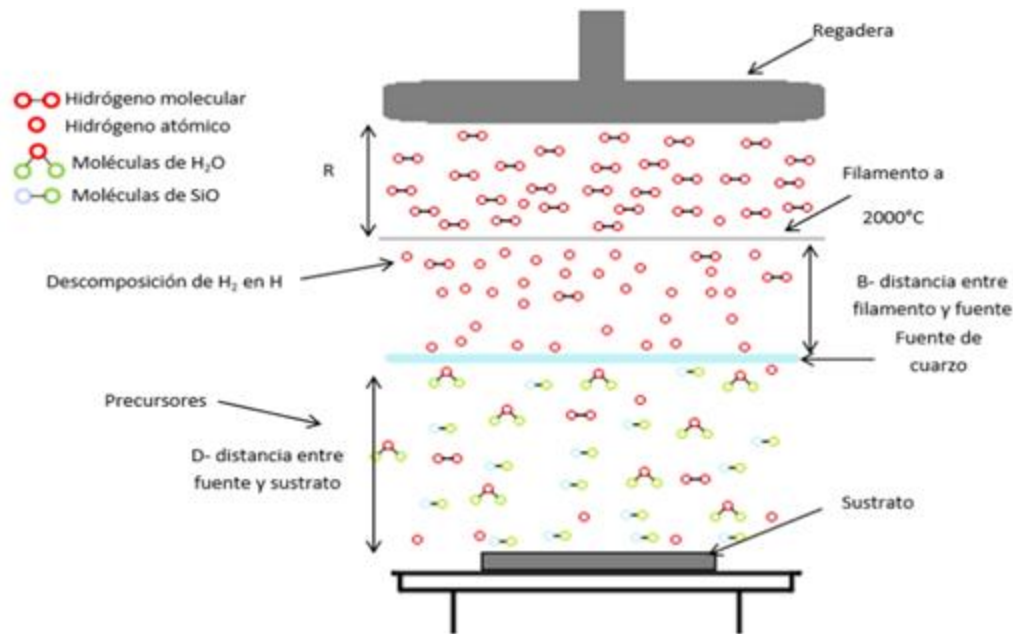
La reacción descrita anteriormente se observa en la ecuación 1.



La reacción química anterior, está basada en la teoría de colisiones, la cual explica cómo se llevan a cabo las reacciones químicas, para que ocurra una reacción las moléculas deben colisionar, sin embargo, no todas las colisiones generan una reacción, las colisiones que generan una reacción son denominadas colisiones efectivas. Una colisión efectiva se da cuando las moléculas colisionan con la suficiente energía ya sea para enlazarse o separarse y así formar productos. Dónde el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y el monóxido de silicio ( $\text{SiO}$ ) son los precursores moleculares de esta reacción. Después de esto los precursores son transportados al sustrato por el flujo molecular de hidrógeno y el proceso de difusión. Posteriormente se realiza la adsorción, difusión y reacción química de estos precursores en la superficie del sustrato y con ello se obtiene la nucleación de la película sobre el sustrato [1]. La reacción de este proceso se describe en la ecuación 2:



Posteriormente ocurre la desorción de los subproductos gaseosos, los cuales debido a la reacción son desprendidos de la superficie siendo retirados de la región de depósito. El proceso anteriormente descrito se ejemplifica en la figura 1.1.



**Figura 1.1** Esquema del reactor HFCVD durante el proceso de depósito de las películas de SiO<sub>x</sub> [1].

Las propiedades de las películas de SiO<sub>x</sub> obtenidas mediante la técnica HFCVD dependen de las condiciones de depósito, tales como: nivel de flujo de hidrógeno, temperatura de sustrato (T<sub>s</sub>), distancia de filamento a fuente (D<sub>ff</sub>), distancia de fuente a sustrato (D<sub>fs</sub>), tiempo de depósito (T<sub>d</sub>) y fuentes sólidas [5].

### 1.3 Técnicas de caracterización óptica y estructural en películas

Las películas de SiO<sub>x</sub> se caracterizan por diferentes técnicas como, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y fotoluminiscencia.

#### 1.3.1 Perfilometría

La perfilometría es la técnica con la cual se puede medir el perfil de una superficie, esto con la finalidad de conocer el espesor y la rugosidad del material. Este tipo de medidor de espesores tiene una punta móvil que se pone en contacto con la muestra. La punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud de barrido y la magnitud de la fuerza pueden variarse en función de las características de la muestra). La punta está conectada

a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra. De esta forma se determinan cambios en el espesor [6].

### **1.3.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se fundamenta en la absorción característica de la radiación IR por las moléculas de un material. La molécula comienza a vibrar a una determinada frecuencia y de una determinada forma gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. Gracias a este fenómeno los espectros de infrarrojo (IR) son ampliamente utilizados para la identificación de compuestos presentes en los materiales.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es un método para obtener espectros de infrarrojos midiendo primero la respuesta del detector de infrarrojos frente a la diferencia de trayecto óptico de la muestra usando un interferómetro, realizando a continuación una transformada de Fourier para obtener el espectro [7].

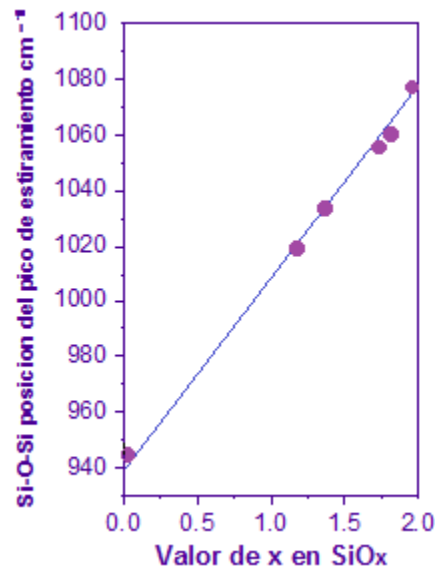
Los movimientos vibracionales en los átomos de una molécula causados por absorción de la radiación infrarroja son principalmente la torsión, estiramiento, flexión, rotación y balanceo. Para que ocurra el fenómeno de absorción la molécula debe vibrar de forma que haya un desplazamiento de su centro eléctrico es decir debe haber un cambio en su momento dipolar. Los modos vibracionales de las especies moleculares tienen frecuencias que caen dentro del rango infrarrojo (lejano  $1000\text{-}50\mu\text{m}$ , mediano  $50\text{-}2.5\mu\text{m}$ , cercano  $2.5\text{-}0.78\mu\text{m}$ ). Estos modos vibracionales se utilizan para la identificación de especies moleculares, compuestos y materiales, así como para la determinación de la composición, detección y cuantificación de impurezas [8-10].

Al hablar específicamente del  $\text{SiO}_x$  al contar con el elemento oxígeno se crea un dipolo eléctrico entre los enlaces Si-O el cual interactúa con la radiación infrarroja incidente absorbiéndola con lo cual se puede obtener un espectro IR.

De cálculos basados en modelos teóricos realizados en diversas investigaciones [11] se han obtenido la densidad local de estado vibracionales para los átomos de Si y O, gracias a esta densidad local de estados vibracionales se ha logrado calcular el espectro de absorción IR específico para el  $\text{SiO}_2$ , dicho espectro cuenta con 3 bandas vibracionales que corresponden a movimientos de balanceo ( $458\text{cm}^{-1}$ ), flexión ( $812\text{cm}^{-1}$ ) y estiramiento ( $1075\text{cm}^{-1}$  con un hombro

centrado a  $1150\text{ cm}^{-1}$ ) de los átomos de oxígeno [12] la posición y forma de estos picos de absorción se ven afectados conforme a la concentración de silicio y oxígeno.

En el caso del pico de absorción correspondiente al estiramiento su posición y forma dependen fuertemente de la composición, se ha reportado que la posición de este pico se mueve acorde a la estequiometría tal y como se muestra en la figura 1.2, además de que el hombro se fusiona con la banda principal a medida que disminuye la concentración de oxígeno [13].

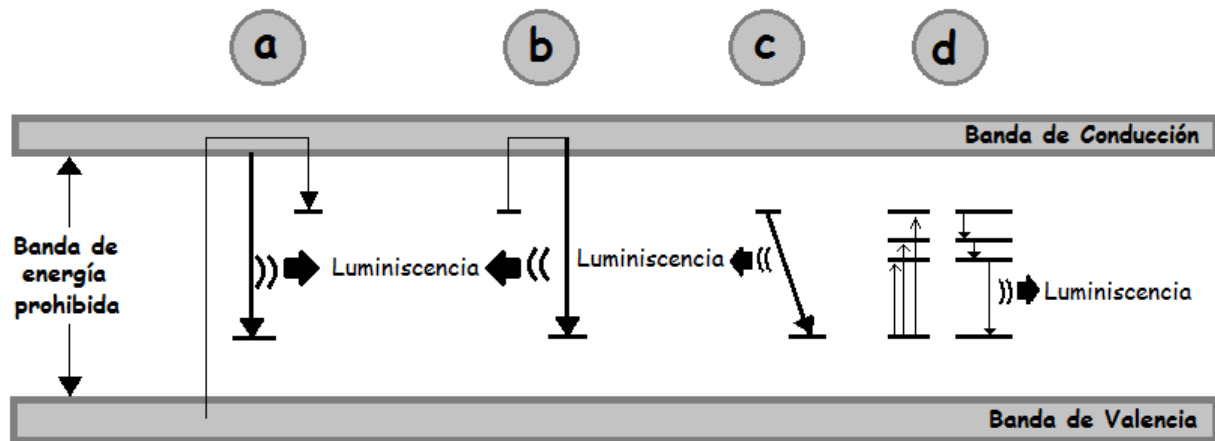


**Figura 1.2** Razón estequiométrica reportada acorde a la localización del pico de estiramiento [11].

### 1.3.3 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (FL) es la radiación óptica emitida por un sistema físico resultado de la excitación a un estado fuera de equilibrio por la radiación con luz. El arreglo estándar de un sistema de fotoluminiscencia cuenta con una fuente de excitación de luz que proporciona la energía necesaria para mover los electrones a estados superiores, también tiene un arreglo de espejos y lentes que dirigen la señal láser hacia la muestra. Después, la señal de fotoluminiscencia se recupera por medio de otro arreglo de lentes que envían la señal fotoluminiscente a la entrada del monocromador, donde éste selecciona y realiza el barrido en

longitud de onda de la señal, posteriormente se realiza la adquisición de los datos del espectro de fotoluminiscencia.



*Figura 1.3 Esquema del proceso de luminiscencia [14].*

La excitación produce el atrapamiento de un electrón o la recombinación con un centro luminiscente o no luminiscente (figura 1.3 proceso a). En el caso de una transición luminiscente, un fotón se emite, la energía de la luz emitida es proporcional a la diferencia de los niveles de energía entre los dos estados electrónicos involucrados en la transición, esto es, entre el estado excitado y el estado base [8]. Si el átomo o el ion se colocan en una red cristalina, son posibles transiciones no luminiscentes debido a la absorción o emisión de vibraciones de la red. Un electrón atrapado puede excitarse de nuevo, pasar dentro de la banda de conducción y puede recombinar con un nivel de elemento activador bajo la emisión de un fotón (figura 1.3 proceso b). En el caso de una diferencia de energía pequeña entre la trampa del electrón y el nivel del activador, es posible una transición luminiscente directa del electrón al centro de recombinación (figura 1.3 proceso c). El proceso d de la figura 1.3 muestra la excitación de varios niveles de energía y la relajación subsecuente y emisión luminiscente de un solo activador. Los niveles profundos tienden a facilitar la recombinación, siendo también posibles los procesos de recombinación no radiativa [7].

Los materiales de orden nanométrico como los nc-Si dentro de una matriz de óxido de silicio, juegan un papel importante en este desarrollo ya que presentan FL a temperatura ambiente en la región visible y se pueden depositar como películas delgadas, las cuales incluso presentan buena estabilidad. En este aspecto uno de los materiales más conocidos que presentan estas características son los óxidos de silicio rico en silicio ( $\text{SiO}_x$ ).

La FL de las películas de  $\text{SiO}_x$ , ha sido reportada en el rango visible, sin embargo, cabe señalar, que el fenómeno de emisión producido en estas películas aún no ha sido explicado satisfactoriamente. En la actualidad existen diferentes teorías sobre el origen de la FL entre las que contamos la teoría de confinamiento cuántico, la presencia de siloxanos ( $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ ), defectos superficiales generados por enlaces de  $(\text{SiH}_2)_x$  y defectos interfaciales en redes Si/ $\text{SiO}_x$ . De acuerdo a la teoría más aceptada, que es la de confinamiento cuántico, los nc-Si producen una modificación en la estructura de bandas incrementando el ancho del gap del silicio cristalino y haciendo posible las transiciones directas.

Las películas de  $\text{SiO}_x$  presentan una banda de emisión principal en diferentes longitudes de onda dependiendo de la temperatura de depósito. Además de este pico principal, se observa una segunda banda, común en todas las películas, situada alrededor de 930 nm, la cual no presenta corrimiento significativo con la temperatura y su intensidad disminuye cuando la temperatura de crecimiento es baja. En este caso, es probable que la FL de la banda en 930 nm, sea debida a defectos creados en el óxido de silicio o estados interfaciales entre los nc-Si y la matriz del  $\text{SiO}_x$ , al incrementarse la temperatura los defectos se presentan con mayor notoriedad, reflejándose como un incremento en la intensidad del pico de FL.

De acuerdo con la FL observada en las películas de  $\text{SiO}_x$ , se propone que parte de la emisión de FL es debida a nc-Si, los cuales se encuentran embebidos en la matriz del  $\text{SiO}_x$ . Diferentes autores han reportado este rango de emisión y atribuyen que la FL es debida a efectos cuánticos en los ncSi [4].

#### **1.3.4 Transmitancia UV-vis**

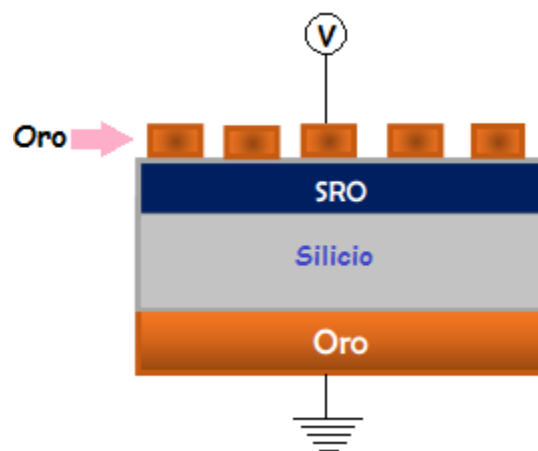
La espectroscopía del Ultravioleta-visible (UV-vis), es una técnica convencional para realizar mediciones de transmitancia, reflectancia y absorbancia de distintos materiales. Con los espectros de transmitancia, se pueden obtener parámetros importantes de los materiales como el coeficiente de absorción y la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ). Los espectros de

transmitancia tienen diferentes regiones de absorción (fuerte, media, débil y transparente), donde la posición y pendiente del borde de absorción son determinantes para obtener el coeficiente de absorción y la energía de la banda prohibida.

Para desarrollar mediciones de espectroscopia UV- Vis, comúnmente se deben utilizar sustratos transparentes con espesor mayor que el espesor de la película a medir. Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz, un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. La fuente de radiación es a menudo un filamento de tungsteno (300-950nm), una lámpara de arco de Deuterio (190-400nm) y lámparas de arco de Xenón para las longitudes de onda visibles. El detector suele ser un fotodiodo. Los monocromadores se utilizan para filtrar la luz de manera que sólo pase una sola longitud de onda. Se utilizan rejillas de difracción, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en diferentes píxeles. La luz se divide en dos haces antes de que llegue a la muestra. Un rayo se usa como referencia, y el otro haz pasa a través de la muestra.

#### 1.4 Estructuras Metal Oxido Semiconductor (MOS)

La estructura MOS está constituida por varias capas subsecuentes, Metal-Óxido Semiconductor. La primera capa es un electrodo metálico que forma la compuerta, después se encuentra la capa aislante ( $\text{SiO}_2$ ), posteriormente se encuentra el sustrato de silicio, el cual forma la base del dispositivo. Por último, en la parte inferior del sustrato se tiene una capa metálica que sirve como electrodo de contacto. En la figura 1.4 se muestra la estructura de un capacitor MOS.

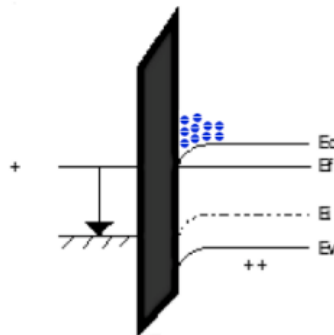


**Figura 1.4** Esquema de un capacitor MOS [15].

El objetivo principal de la capa de óxido es proporcionar un aislamiento entre el metal y el semiconductor de modo que no haya esencialmente ningún flujo de corriente entre el contacto metálico de la parte superior y el contacto metálico de la parte inferior. Durante la oxidación del silicio existen algunos problemas tecnológicos y efectos colaterales que se presentan como contaminantes, los cuales producen problemas en la interfaz óxido-silicio, y estos pueden ser estados permitidos en la banda prohibida del silicio [15].

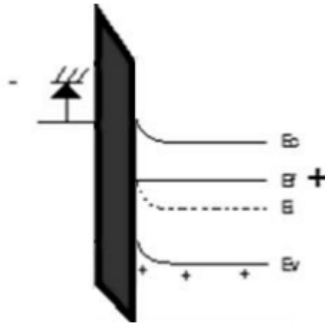
Cuando un capacitor MOS es polarizado, se presentan tres regiones de operación (Acumulación, agotamiento e inversión). A continuación, se explicaran estas regiones de operación para un MOS con un semiconductor tipo n.

Cuando un voltaje positivo ( $V > 0$ ) es aplicado al metal, una gran cantidad de electrones empiezan a ser atraídos hacia la interfaz óxido-semiconductor, esos electrones inducen un campo eléctrico en el óxido. Debido a esto, la superficie de la banda de conducción se dobla hacia abajo. Este doblamiento de bandas causa una acumulación de portadores mayoritarios (electrones) cerca de la superficie del semiconductor. Este es el caso de acumulación.



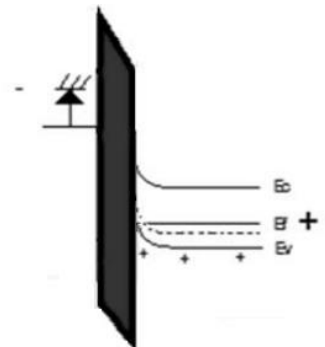
**Figura 1.5** Diagrama de bandas de un capacitor MOS en acumulación [15].

Cuando un pequeño voltaje negativo es aplicado a la compuerta, los electrones son alejados de la interfaz óxido-semiconductor, dando origen a una pequeña región inducida de carga positiva. Por esto, las bandas se doblan hacia arriba y los portadores mayoritarios (electrones) son alejados de la superficie de semiconductor. Este es el caso de agotamiento.



**Figura 1.6** Diagrama de bandas de un capacitor MOS en agotamiento [15].

Cuando se aplica un voltaje negativo mayor a la compuerta, el ancho de la región de agotamiento se incrementará, el nivel de Fermi intrínseco queda por encima del nivel de Fermi, ahora la banda de valencia es más cercana al nivel de Fermi que la banda de conducción. En este punto el número de huecos (portadores minoritarios) en la superficie es mayor que el de electrones (portadores mayoritarios), la superficie es así invertida, y este es el caso de inversión [15].



**Figura 1.7** Diagrama de bandas de un capacitor MOS en inversión [15].

### 1.5 Efecto fotovoltaico en estructuras MOS

El efecto fotovoltaico se basa en el efecto fotoeléctrico para transformar las diferentes longitudes de onda que se reciben de la luz en energía eléctrica.

El efecto fotovoltaico generalmente ocurre en una estructura de unión tipo p-n como se explica a continuación:

- Se realiza la unión p-n y se forma la zona de deserción, que carece de carga en movimiento y forma un campo eléctrico interno.
- Ocurre la generación de pares electrón-hueco en la región de deserción donde e-h son atraídos hacia ambos lados de la unión p-n debido al campo eléctrico generado, donde la absorción de fotones es la principal causa de la generación de la energía eléctrica.
- Los pares electrón-hueco generados por la absorción de fotones en la zona de deserción o carga espacial son transportados por el campo eléctrico los electrones se desplazan hacia el semiconductor tipo p y los huecos hacia el semiconductor tipo n, generando una fotocorriente [16].

En el caso de generación de fotocorriente en estructuras del tipo MOS se ha reportado que se crea una región de agotamiento formada en la interfaz entre el semiconductor y el óxido, dando origen a una región p-n inducida [17,18].

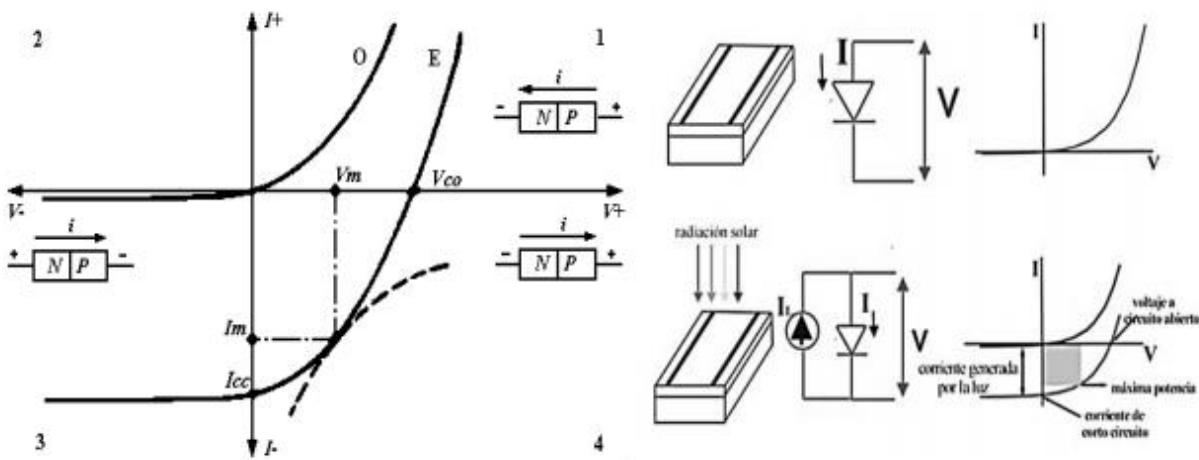
La efectividad del campo eléctrico interno para hacer fluir a los portadores minoritarios fotogenerados de forma que produzcan la fotocorriente mencionada, dependerá de que los mismos no se pierdan en su trayecto hacia la región donde existe la recombinación en defectos de la red, una forma más correcta de visualizar el efecto fotovoltaico es entender que para que se genere una fotocorriente, los pares electrón- hueco generados por la luz deben de ser separados antes de que se recombinen a través de las trampas en el volumen o en la superficie [19].

Las celdas fotovoltaicas de unión p-n pueden compararse con los diodos de silicio, así la curva Voltaje-Corriente (figura 1.8) trazada en oscuridad (O) resulta igual a la de un diodo ordinario, mientras que la curva correspondiente a la incidencia sobre la celda de una determinada iluminación (E), resulta de la traslación de la curva anterior, proporcional a la energía luminosa recibida.

La curva (E) se observa que en el primer cuadrante (1), correspondiente al diodo con polarización directa, la curva característica no sale del origen, pues a corriente cero la tensión en los contactos no es cero, lo que llamamos voltaje de circuito abierto  $V_{co}$ .

En el tercer cuadrante (3), la curva (O) indica la corriente inversa de fuga en oscuridad en función de la tensión inversa, mientras que la curva (E) da la variación de esa corriente con la iluminación, en este punto la celda funciona como fotodiodo.

Finalmente, en el cuarto cuadrante (4), la celda funciona como generador de energía, siendo la región de trabajo normal de las celdas fotovoltaicas. La potencia máxima que entrega una celda se calcula multiplicando el valor de tensión máxima ( $V_m$ ) por el valor de corriente máxima ( $I_m$ ) como ejemplo se muestra la Figura 1.8 [20].



**Figura 1.8** Curva I-V característica de celdas fotovoltaicas de unión p-n y su comportamiento [21].

En investigaciones que pretendan conocer el efecto fotovoltaico es necesario conocer la fotorespuesta del material, es decir, la respuesta eléctrica del material o estructura a la incidencia de luz, los datos más relevantes para tener un amplio panorama de la fotorespuesta de un material son: la respuesta espectral, la eficiencia cuántica externa y la eficiencia cuántica interna.

La respuesta espectral se define como la fotocorriente medida en el material entre la potencia óptica incidida a éste, la respuesta espectral debe ser obtenida para las diversas longitudes de onda que comprenden el rango de absorción de interés, que en el caso de la celda solar corresponde desde el UV hasta el infrarrojo.

La eficiencia cuántica externa (EQE) es la relación entre el número de portadores de carga generado y el número de fotones de una energía dada que se inciden al material.

La eficiencia cuántica interna (IQE) es la relación entre el número de portadores de carga recolectados por el material y el número de fotones de una energía dada que se inciden desde el exterior y son absorbidos por el material, es decir la eficiencia cuántica interna toma en cuenta la radiación que realmente llega al material eliminando las pérdidas causadas por reflexión [22].

## **1.6 Fotoconductividad en estructuras MOS**

La fotoconductividad es definida como el cambio de la conductividad eléctrica de un material debido a la acción de la radiación incidente.

El principio básico en el que se basa la fotoconductividad es:

- Cuando un fotón de energía mayor o igual que la brecha del material incide sobre un semiconductor puede ser absorbido por el material, pasando un electrón a la banda de conducción, dejando un hueco (vacío) en la banda de valencia; estos dos portadores contribuyen al aumento de la conductividad del material. En este caso la conductividad es denominada intrínseca.
- En el caso de materiales con defectos, impurezas o cualquier tipo de distorsión puede ocurrir que un fotón de energía menor que la brecha del material sea absorbido y los electrones pasen a la banda de conducción o se formen huecos en la banda de valencia, en este caso solo se incrementa un tipo de portador. Este proceso da lugar a la fotoconductividad extrínseca [23].

## Bibliografía

- [1] Luna López, J.A., Vázquez Valerdi, D.E., Benítez Lara, A. et al. Optical and Compositional Properties of SiO<sub>x</sub> Films Deposited by HFCVD: Effect of the Hydrogen Flow. *Journal of Elec Materi* 46, 2309–2322 (2017).
- [2] Benítez Lara, A., García Salgado, G., Vázquez Valerdi, D. E., Morales Sánchez, A., Espinosa Torres, N. D., & Luna López, J. A. (2015). Silicon rich oxide powders by HWCVD: Its optical and morphological properties. *Advanced Powder Technology*, 26(1), 163-168
- [3] Yan, X. T., & Xu, Y. (2010). *Chemical vapour deposition: an integrated engineering design for advanced materials*. Springer Science & Business Media
- [4] Coyopol, A., García Salgado, G., Díaz, T., Rosendo, E., & Juarez, H., (2010) Propiedades fotoluminiscentes de películas de SiO<sub>x</sub> crecidas por la técnica HFCVD. *Superficies y vacíos* 23(S), 147-152
- [5] Vázquez Valerdi, D. E. (2016). Investigación de las propiedades eléctricas y optoelectrónicas de óxidos nanoestructurados con nanopartículas de silicio. (Doctorado) Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
- [6] Adames, R. P., Segura, J. A., Gómez, D. P., & Ardila, A. M. (2014). Fabricación y caracterización de películas delgadas de Alq<sub>3</sub>. *Ingeniería y Ciencia*, 10(20), 37-50.
- [7] Benítez Lara, A. Estudio de las Propiedades Estructurales y Ópticas de Óxido de Silicio Fuera de Estequiometría, Depositado por HFCVD. (Tesis de doctorado). Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores, BUAP, Puebla, México
- [8] Lindon, J. C., Tranter, G. E., & Koppenaal, D. (2016). *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. Academic Press.
- [9] Kuzmany, H. (2009). *Solid-state spectroscopy: an introduction*. Springer Science & Business Media.
- [10] Tolstoy, V. P., Chernyshova, I., & Skryshevsky, V. A. (2003). *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*. John Wiley & Sons.
- [11] Pai, P. G., Chao, S. S., Takagi, Y., & Lucovsky, G. (1986). Infrared spectroscopic study of SiO<sub>x</sub> films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(3), 689-694. Growth morphology and defects in plasma-deposited a-Si: H films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 35, 159-170.
- [12] Tomozeiu, N. (2011). Silicon Oxide (SiO<sub>x</sub>, 0 <math>x</math> <math>2</math>): a Challenging Material for Optoelectronics. In *Optoelectronics Materials and Techniques*. InTech
- [13] Pai, P. G., Chao, S. S., Takagi, Y., & Lucovsky, G. (1986). Infrared spectroscopic study of SiO<sub>x</sub> films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(3), 689-694.
- [14] Aspnes, D. E. (1981). Studies of surface, thin film and interface properties by automatic spectroscopic ellipsometry. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 18(2), 289-295
- [15] Sze, S. M. (1981), *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, EUA: John Wiley & Sons.

- [16] Fernández Ferichola, J. (2009). Caracterización de módulos fotovoltaicos con dispositivo portátil (Tesis de doctorado), Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de Tecnología Electrónica, Getafe, España.
- [17] Aceves, M., Glaenzer, R., Carrillo, J., Malik, A., & Luna, A. (2002). Modeling the Al/Si rich oxide (SRO/Si structure. *Journal Of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics And Nanometer Structures*, 20(5), 1808.
- [18] Luna López, J., Aceves Mijares, M., Carrillo López, J., Morales Sánchez, A., Martínez Juárez, J., Juárez Díaz, G., & López Torres, M. (2009). A simple Al/SRO/Si Structure with Silicon Nanoparticles as a UV and Vis Photodetector. *Procedia Chemistry*, 1(1), 1171-1174.
- [19] Fernández Ferichola, J. (2009). Caracterización de módulos fotovoltaicos con dispositivo portátil (Tesis de doctorado), Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de Tecnología Electrónica, Getafe, España.
- [20] Patiño López J.A., (2019) Sistema Fotovoltaico para carritos de golf. Tesis de Licenciatura, IPN.
- [21] Mendoza Pérez, R. (2007). Desarrollo de celdas solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico (Doctoral dissertation).
- [22] Busquets Masó, M. (2015). Electro-optical characterization of photovoltaic devices.
- [23] Berger, L. (1997). *Semiconductors materials*. Boca Raton, Fla.: CRC Press.

# Capítulo

# 2

Proceso

Experimental

## CAPÍTULO 2: PROCESO EXPERIMENTAL

En el siguiente capítulo se muestran las condiciones experimentales que fueron utilizadas en la obtención de las películas de  $\text{SiO}_x$  depositadas mediante la técnica HFCVD, para las cuales fueron variadas las condiciones de depósito (Flujo de hidrógeno, distancia fuente a sustrato). El objetivo del experimento es obtener películas delgadas de  $\text{SiO}_x$  con buenas propiedades ópticas y eléctricas. También se muestra la fabricación de las estructuras Au/  $\text{SiO}_x$  /Si. Además, se muestran las técnicas de caracterización óptica, y eléctrica que fueron utilizadas.

Se realizaron 32 estructuras diferentes, las cuales están divididas en dos tipos

- a) Dispositivos tipo MOS sin tratamiento térmico
- b) Dispositivos tipo MOS con tratamiento térmico

A continuación, se describe de forma específica el proceso experimental del depósito de las películas  $\text{SiO}_x$  y de las estructuras MOS ya mencionadas.

### 2.1 Proceso de depósito de las películas de $\text{SiO}_x$ .

Las películas de  $\text{SiO}_x$  fueron depositadas sobre sustratos de silicio, utilizando como fuentes barras de cuarzo, con un diámetro de 2 mm y un largo de 10 cm.

Las características de las obleas de silicio que fueron utilizadas como sustrato, son las siguientes:

- Orientación cristalina (1 0 0)
- Tipo N
- Resistividad de 1-5  $\Omega$ -cm.
- Espesor 254 – 304  $\mu\text{m}$
- Diámetro de 2 pulgadas

Obleas de silicio de 2" se clivaron por la mitad para obtener las muestras de los sustratos de silicio, esto fue realizado con la finalidad de tener dos sustratos con las mismas condiciones de depósito para su posterior comparación al ser sometidas a un tratamiento térmico. Posteriormente los sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza tipo MOS [1], esto con la finalidad de eliminar cualquier partícula contaminante en la superficie del material.

### 2.1.1 Parámetros de depósito de las películas de SiO<sub>x</sub>.

Las películas de SiO<sub>x</sub> fueron depositadas variando los flujos de hidrogeno (25, 50, 75 y 100 sccm) y la distancia de fuente a sustrato (dfs) se varió desde 5 mm a 8 mm con incrementos de 1 mm. Algunos parámetros se fijaron durante el proceso de depósito, tales como:

- Tiempo de depósito (td) (3 min)
- Voltaje aplicado 74 V
- Presión del sistema a una atmosfera
- Distancia de filamento a fuente (dff) (6 mm)

Esta distancia de filamento a fuente se utilizó debido a que muestra los mejores resultados de depósito [2].

Las muestras obtenidas de SiO<sub>x</sub> se dividieron a la mitad, una de ellas fue sometida a un tratamiento térmico de 1100 °C.

Para identificar las diferentes películas de SiO<sub>x</sub> obtenidas, se utilizó la nomenclatura que se muestra en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Etiquetado de las películas de SiO<sub>x</sub>.

Flujo [sccm] dfs [mm]	25	50	75	100
5	A1	B1	C1	D1
6	A2	B2	C2	D2
7	A3	B3	C3	D3
8	A4	B4	C4	D4

Las películas se etiquetaron con una letra que indica el flujo utilizado en el depósito (A para el depósito realizado a 25 sccm, B para el depósito realizado a 50 sccm, C para el depósito realizado a 75 sccm y D para el depósito realizado a 100 sccm), seguida de un número que indica

la distancia fuente sustrato usada (1 para la distancia de 5mm, 2 para la distancia de 6mm, 3 para la distancia de 7mm y 4 para la distancia de 8mm), como se muestra en la tabla 2.1.

### **2.1.2 Tratamiento térmico de las películas de SiO<sub>x</sub>.**

Una vez que se obtuvieron las películas de SiO<sub>x</sub>, estas fueron sometidas a un tratamiento térmico, en un ambiente de nitrógeno durante 60 minutos a una temperatura de 1100 °C.

Este tratamiento térmico se realiza con la finalidad de propiciar la aglomeración de silicio y la formación de nanocristales (ncs-Si) o nanopartículas (nps-Si) de silicio [3], así como para comparar las propiedades que presentan las películas con tratamiento térmico y sin este.

## **2.2 Caracterización óptica de las películas de SiO<sub>x</sub>.**

La espectroscopía óptica engloba algunas de las técnicas de caracterización de materiales más utilizadas en la ciencia de materiales. En general, con estas técnicas se trata de identificar la respuesta de un material respecto a la incidencia de radiación electromagnética, por ello no son destructivas ni invasivas. La técnica utilizada en este trabajo de tesis fue: Espectroscopia UV-Vis.

## **2.3 Realización de la estructura tipo Au/ SiO<sub>x</sub> /Si.**

Las estructuras realizadas para el presente trabajo se clasifican en dos tipos:

1. Metal-Óxido-Semiconductor (MOS), con contactos de oro y película de SiO<sub>x</sub> sin tratamiento térmico.
2. Metal-Óxido-Semiconductor (MOS), con contactos de oro y película de SiO<sub>x</sub> con tratamiento térmico.

En la figura 2.1 se muestra la estructura básica de la estructura tipo MOS fabricada. La primera capa es un electrodo metálico (Au) que forma la compuerta. Posteriormente, se encuentra la

capa aislante ( $\text{SiO}_x$ ). Posteriormente, se localiza el sustrato de silicio, el cual es un semiconductor tipo n y forma la base de la estructura. Finalmente, en la parte inferior se cuenta con una capa metálica que sirve como un electrodo de contacto.



**Figura 2.1** Esquema de las estructuras MOS fabricadas.

### 2.3.1 Depósito de los contactos de la estructura Au/ $\text{SiO}_x$ /Si.

En las estructuras MOS se propusieron contactos de oro con la finalidad tener un buen contacto óhmico con el  $\text{SiO}_x$  (que no existieran problemas de acoplamiento), ya que el contacto óhmico se caracteriza por presentar un comportamiento lineal (de ahí que se llame “óhmico”, pues cumple la Ley de Ohm) y una resistencia prácticamente despreciable en comparación con el resto del dispositivo, de forma que la existencia de este contacto no interfiera en las características eléctricas del dispositivo, otro de los motivos para utilizar oro como contacto es su alta resistencia a la corrosión, pues en experimentos anteriormente realizados se reportaron daños a los contactos pasado un tiempo al utilizarse otros metales como aluminio. Los contactos de oro fueron depositados mediante la técnica de Sputtering utilizando el equipo Denton Vacuum Desk V mostrado en la figura 2.2 ubicado en el Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología (CUVyTT) de la BUAP, los parámetros de depósito utilizados fueron:

- Presión de vacío de 31 mTorr.
- Corriente DC de 24 mA
- Blanco de oro (Au) de una pureza 4N

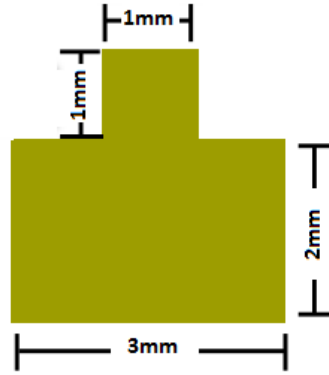
El espesor del contacto depende del tiempo de depósito, que en este caso fue de 600 segundos para los contactos superiores, dando un espesor de contacto de 90nm (esto con el objetivo de tener un contacto de oro delgado para que los fotones incididos puedan llegar a la película de  $\text{SiO}_x$ ).



**Figura 2.2** Equipo utilizado para el depósito de contactos.

Para crear una correcta difusión y una buena adherencia entre el contacto y la película se requiere someter a la estructura a la temperatura eutéctica entre los 2 materiales que la conforman, para el caso del oro y el silicio la temperatura eutéctica es de  $363^\circ\text{C}$ . Por ello, una vez depositados los contactos de oro, las estructuras se colocaron en un horno a  $370^\circ\text{C}$  durante media hora en un ambiente de nitrógeno.

Los contactos se realizaron mediante la colocación de una mascarilla fabricada de acero inoxidable que cuenta con una geometría como la que se muestra en la figura 2.3



**Figura 2.3** Geometría de los contactos utilizados.

### 2.3.2 Densificado de las estructuras.

Después de depositar los contactos, se les hizo un densificado a una temperatura a 365 °C durante 30 minutos, en un ambiente de nitrógeno. Este proceso se realizó con la finalidad de obtener un mejor contacto [4].

## Bibliografía

[1] Ruzyllo, J., Hattori, T., Opila, R., & Novak, R. (2004). *Cleaning technology in semiconductor device manufacturing VIII*. Pennington, New Jersey: Electrochemical Society.

[2] Vázquez Valerdi, D. E. (2016). Investigación de las propiedades eléctricas y optoelectrónicas de óxidos nanoestructurados con nanopartículas de silicio. (Doctorado) Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores.

[3] J. Wang , X. F. Wang , Q. Li , A. Hryciw & A. Meldrum (2007) The microstructure of SiO thin films: from nanoclusters to nanocrystals, *Philosophical Magazine*, 87:1, 11-27.

[4] Lin, J., Chen, C., Diau, E., & Liu, T. (2008). Fabrication and characterization of eutectic gold–silicon (Au–Si) nanowires. *Journal Of Materials Processing Technology*, 206(1-3), 425-430.

# Capítulo

# 3

Resultados y análisis  
de las  
caracterizaciones  
realizadas a las  
películas SRO

### CAPÍTULO 3: PROCESO EXPERIMENTAL RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS CARACTERIZACIONES REALIZADAS A LAS PELÍCULAS SiO<sub>x</sub>

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos a través de las diferentes técnicas de caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas de SiO<sub>x</sub> depositadas por el sistema HFCVD.

#### 3.1 Perfilometría

El espesor de las películas de SiO<sub>x</sub>, depositadas sobre sustratos de silicio con la técnica HFCVD, se obtuvo con un Perfilómetro modelo Dektak 150 del Instituto de Física (IFUAP). Se realizaron 5 mediciones por cada muestra con la finalidad de obtener los espesores en diferentes regiones de la muestra y lograr una medición más precisa.

La Tabla 3.1 contiene los datos de las películas SiO<sub>x</sub> depositadas sobre silicio sin tratamiento térmico (STT) y la Tabla 3.2 contiene los espesores de las películas SiO<sub>x</sub> depositadas sobre silicio con tratamiento térmico (CTT).

**Tabla 3.1** Espesor (nm) de las películas SiO<sub>x</sub> depositadas sobre silicio sin tratamiento térmico.

Flujo [sccm]	25	50	75	100
Distancia fuente-sustrato(dfs) [mm]				
5	442 +/- 136	513 +/- 70	377 +/- 97	306 +/- 113
6	339 +/- 56	198 +/- 92	378 +/- 67	392 +/- 166
7	484 +/- 156	268 +/- 55	240 +/- 72	345 +/- 144
8	338 +/- 107	383 +/- 153	429 +/- 166	122 +/- 63

En la Tabla 3.1 podemos observar que los rangos de espesor de las películas sin tratamiento térmico van de los 122 nm a los 513 nm siendo la película más gruesa aquella con la etiqueta B1 (Dfs 5 mm y Flujo 50 sccm) y la más delgada aquella con la etiqueta D4 (Dfs 8mm y Flujo 100sccm).

**Tabla 3.2** Espesor (nm) de las películas SiO<sub>x</sub> depositadas sobre silicio con tratamiento térmico.

Flujo [sccm]				
Dfs [mm]	25	50	75	100
5	324 +/- 36	271 +/- 77	387 +/- 164	163 +/- 54
6	259 +/- 93	200 +/- 73	349 +/- 159	230 +/- 59
7	299 +/- 45	434 +/- 122	231 +/- 65	232 +/- 90
8	271 +/- 92	220 +/- 68	378 +/- 150	194 +/- 23

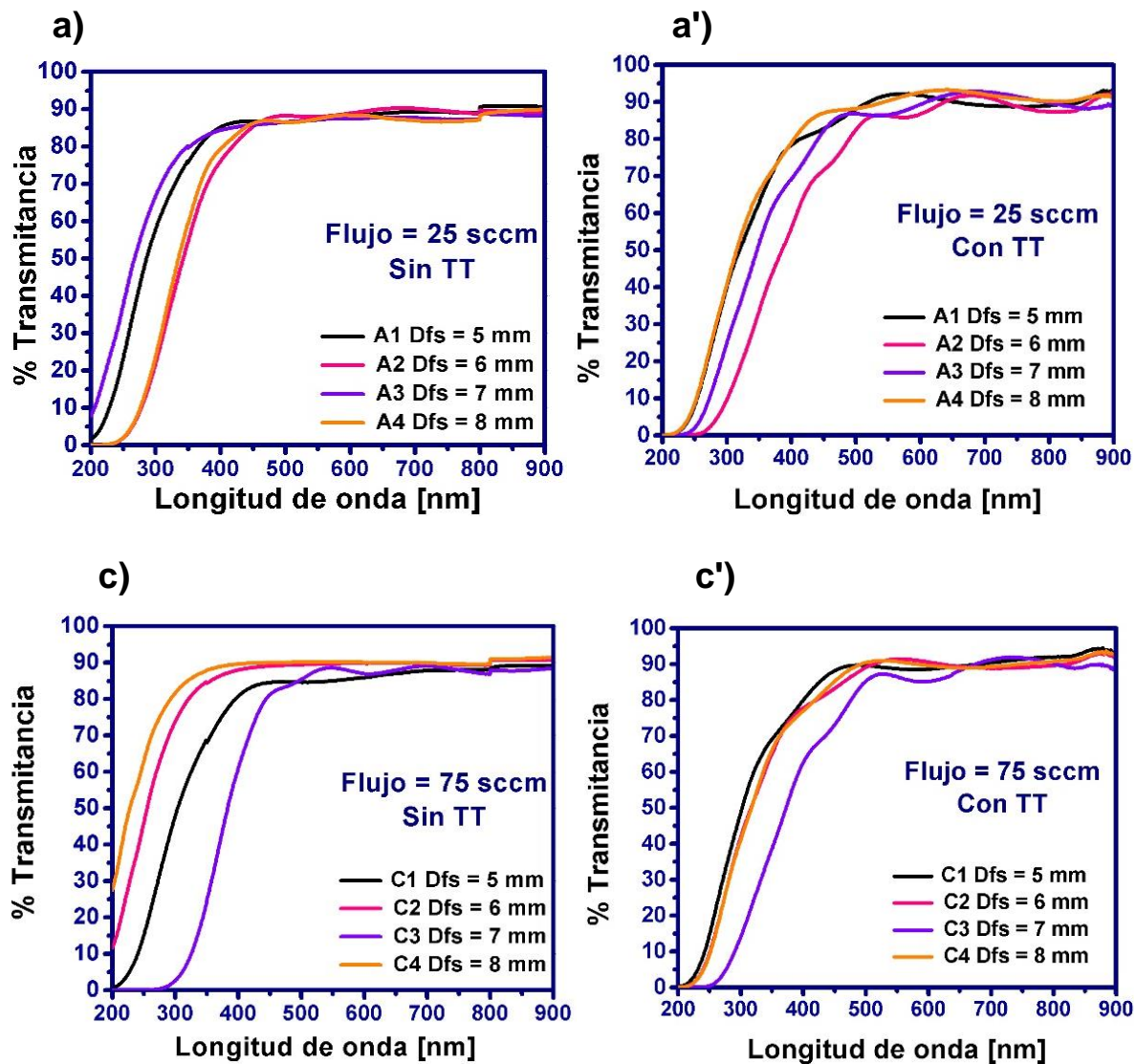
En el caso de las películas con tratamiento térmico los rangos de espesor de las películas van de los 194 nm a los 434 nm siendo la película más gruesa aquella con la etiqueta B3 (Dfs 7 mm y Flujo 50 sccm) y la más delgada aquella con la etiqueta B2 (Dfs 6mm y Flujo 50 sccm). [1-2]

### 3.2 Transmitancia

Los espectros de Transmitancia UV-Vis de las películas de SiO<sub>x</sub> sin tratamiento térmico, depositadas con la técnica HFCVD, se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 del Laboratorio Central del IFUAP en el rango de longitud de onda de 200-900 nm con una resolución de 0.5 nm.

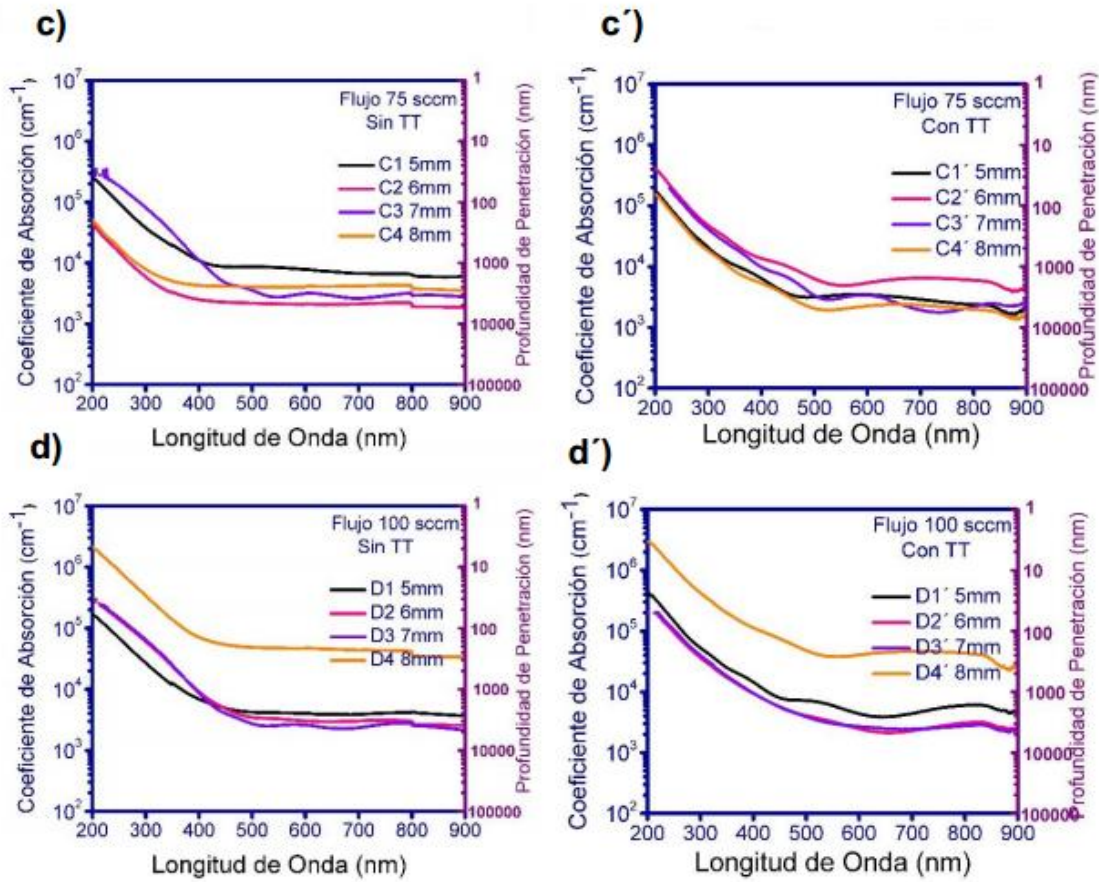
Para el caso de las películas de SiO<sub>x</sub> sometidas a tratamiento térmico, los espectros fueron obtenidos mediante un equipo con las mismas especificaciones al anterior, pero ubicado en el laboratorio de Microelectrónica del Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE) en el rango de longitud de onda de 200-900 nm.

En la figura 3.4 se muestran algunos de los espectros de Transmitancia UV-Vis obtenidos de las películas de SiO<sub>x</sub>, del lado izquierdo las películas sin tratamiento térmico, del lado derecho las películas con tratamiento térmico.

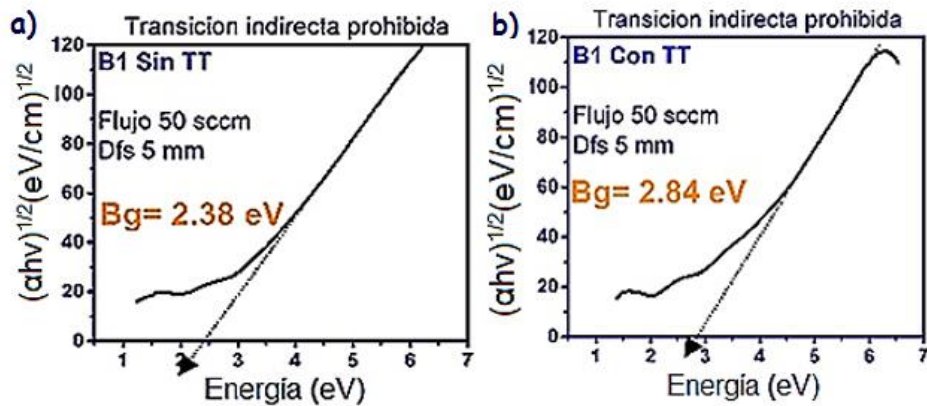


**Figura 3.4** Espectros de Transmitancia UV-Vis de las películas de  $\text{SiO}_x$  depositadas en el sistema HFCVD.

En la figura 3.4 podemos observar que la transmitancia se encuentra en valores por arriba del 80 % dentro de la región que va desde los 300-400 nanómetros (de acuerdo a la muestra) hasta los 900 nanómetros, la región de absorción se encuentra entre los 200 y 400 nanómetros en las muestras sin tratamiento térmico, en las muestras con tratamiento térmico podemos observar que la transmitancia presenta valores superiores al 80% dentro de la región que comprende de los 400 nanómetros a los 900 nanómetros, la región de absorción de estas muestras está entre los 200 nanómetros y los 400 nanómetros. [1-2]



**Figura 3.5** Coeficientes de absorción y profundidad de penetración para las películas de  $\text{SiO}_x$  depositadas en el sistema HFCVD.



**Figura 3.6** Bandas prohibidas obtenidas mediante la técnica de Grafica de Tauc para las películas de  $\text{SiO}_x$  depositadas en el sistema HFCVD.

En las Tablas 3.3 y 3.4 se muestran los valores calculados de banda prohibida para las películas sin y con tratamiento térmico, respectivamente.

**Tabla 3.3** Valores de energía [eV] de bandas prohibidas ópticas de las películas de SiO<sub>x</sub> sin tratamiento térmico.

Flujo [sccm] dfs [mm]	25	50	75	100
5	2.8	2.3	2.7	2.3
6	2.4	2.5	2.9	2.1
7	2.9	2.2	2.1	2.1
8	2.4	2.4	2.3	2.3

**Tabla 3.4** Valores de energía [eV] de bandas prohibidas ópticas de las películas de SiO<sub>x</sub> con tratamiento térmico.

Flujo [sccm] dfs [mm]	25	50	75	100
5	2.9	2.8	2.8	2.8
6	2.5	2.9	2.9	2.7
7	2.9	2.2	2.7	2.5
8	2.8	2.8	2.9	2.6

Los valores aproximados de la banda prohibida de las películas de SiO<sub>x</sub> antes del tratamiento térmico, se encuentran en un rango que va de 2.1 a 2.9 eV. En general, se observa que al aumentar la dfs la banda prohibida tiende a disminuir y al aumentar el flujo de hidrógeno también existe una reducción de los valores aproximados de banda prohibida. Por otro lado, después de ser sometidas al tratamiento térmico, se observa que los valores aproximados de la banda prohibida se encuentran en un rango de 2.2 a 2.9 eV. [1-2]

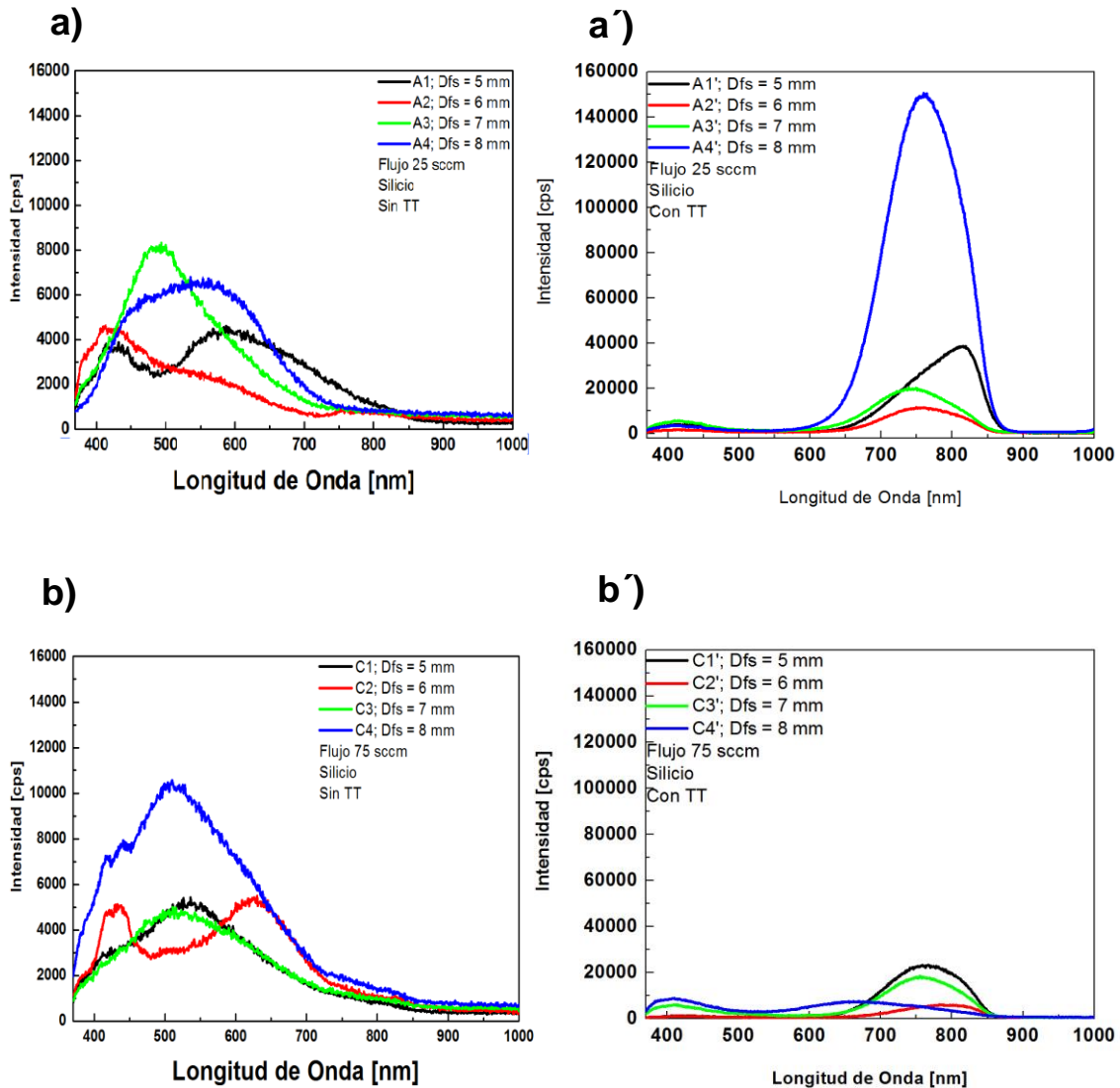
### 3.3 Fotoluminiscencia (FL)

Se muestran las mediciones de FL de las películas de SiO<sub>x</sub> depositadas sobre sustratos de silicio. Los espectros de FL de las películas de SiO<sub>x</sub> sin y con tratamiento térmico, depositadas en el sistema HFCVD, se obtuvieron con Espectrofluorómetro FluroMax 3 de la marca Horiba Jobin Yvon del laboratorio de microelectrónica del INAOE, el cual contiene una lámpara de excitación de xenón de 150 W, una resolución de 0.3 nm, un rango de 370 a 1000 nm y un detector de emisión de alta sensibilidad. Las mediciones se realizaron con una excitación de 330 nm. En la Tabla se listan las películas de SiO<sub>x</sub> que se midieron.

**Tabla 3.5** Clasificación de las películas de SiO<sub>x</sub> depositadas sobre silicio con y sin tratamiento térmico.

Flujo [sccm] \ dfs [mm]	25	50	75	100
5	A1, A1'	B1, B1'	C1, C1'	D1, D1'
6	A2, A2'	B2, B2'	C2, C2'	D2, D2'
7	A3, A3'	B3, B3'	C3, C3'	D3, D3'
8	A4, A4'	B4, B4'	C4, C4'	D4, D4'

En la figura 3.7 se presentan algunos de los espectros de FL de las películas de SiO<sub>x</sub> depositadas sobre silicio, sin tratamiento térmico (lado izquierdo) y con tratamiento térmico (lado derecho).



**Figura 3.7** Espectros de fotoluminiscencia de las películas de  $\text{SiO}_x$  sin TT y con TT depositadas sobre silicio.

Las gráficas se encuentran agrupadas por flujos, en las gráficas mostradas en la figura 3.7 se muestran del lado izquierdo las películas sin tratamiento térmico (inciso a y b), del lado derecho las películas con tratamiento térmico (inciso a' y b'), en estas gráficas podemos apreciar que en general se presentó un aumento de la fotoluminiscencia al aplicar el tratamiento térmico para todas las películas depositadas, además de que la fotoluminiscencia en la banda correspondiente al infrarrojo en aproximadamente 750 nm aumento considerablemente.

Para el SiO<sub>x</sub> los dos mecanismos más aceptados para explicar la emisión de luz en el rango del rojo y del infrarrojo son; el efecto de confinamiento cuántico en los ncs-Si y el efecto relacionado con los defectos.

En el primer modelo, la emisión de luz de los ncs-Si podría deberse al proceso de recombinación radiativo banda a banda de pares electrón-hueco confinados dentro de los cristales.

En el caso del segundo modelo se atribuye la fotoluminiscencia de las películas de SiO<sub>x</sub> a la presencia de defectos en la matriz del SiO<sub>2</sub> relacionado con vacancias de oxígeno o defectos en la interfaz SiO<sub>2</sub>/Si-nc [3], este proceso de emisión está relacionado con algunos tipos de defectos producidos durante el proceso de crecimiento, tales como: enlaces de oxígeno débiles (WOB), vacancia de oxígeno neutral (NOV), centro hueco de oxígeno no enlazado (NBOHC) ó vacancias de oxígeno cargadas positivamente (E' center) [4, 11].

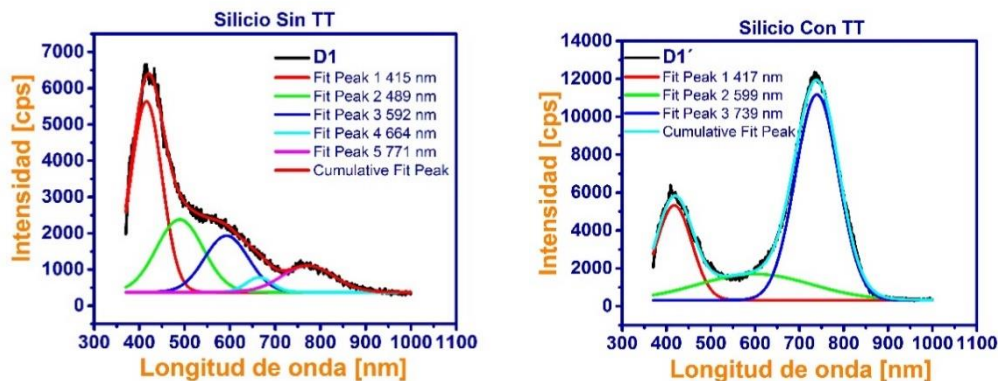
Como se observa en las figuras los espectros de fotoluminiscencia son muy anchos, lo cual indica que los dos mecanismos mencionados puedan estar involucrados, con el objetivo de encontrar todas las posibles contribuciones a los procesos fotoluminiscentes en las películas de SiO<sub>x</sub> se realizó la deconvolución de cada espectro, los diferentes picos que son definidos mediante la deconvolución están relacionados con distintos tipos de defectos, los cuales son mostrados a continuación con su respectiva posición, en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6** Mecanismos de emisión asociados al SiO<sub>x</sub>.

Mecanismos de Emisión	
WOB ≈ 415 nm [4]	Enlace débil de oxígeno
NOV ≈ 460 nm [4]	Vacancias neutrales de oxígeno
$E'_\delta \approx 520$ nm [4]	Vacancias de Oxígeno cargadas positivamente
NBOHC ≈ 630 nm [4]	Centro hueco de oxígeno no enlazado
QC ≈ 760 nm [1]	Efecto de confinamiento cuántico
CLI ≈ 845 nm [5]	Centros luminiscentes localizados en la interface de nc-Si/SiO <sub>2</sub>

En la figura 3.8 se muestran las deconvoluciones realizadas a los espectros de fotoluminiscencia para las películas sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico depositadas sobre silicio.

Como se mencionó, la figura 3.8 muestra las deconvoluciones realizadas a cada pico de fotoluminiscencia, debido a la escala personalizada del espectro de cada película, en estas figuras se puede observar más a detalle la fotoluminiscencia que alcanza cada película. Analizando cada película, y aquellas que se depositaron sobre silicio, se observa que todas las películas aumentaron su fotoluminiscencia al aplicar el tratamiento térmico, al buscar una tendencia presente para explicar este comportamiento nos encontramos con que en todas las películas con tratamiento térmico el espesor es menor, las películas tienden a incrementar su fotoluminiscencia, en el caso de las películas sin tratamiento térmico la fotoluminiscencia aumenta debido a defectos asociados con el oxígeno, lo cual se puede apreciar al observar la posición presente de los picos, mientras que al aplicar el tratamiento térmico los procesos fotoluminiscentes se deben principalmente a nanocristales. [1]



**Figura 3.8** Deconvolución de los espectros de FL de las películas de  $\text{SiO}_x$  sin TT y con TT depositadas sobre silicio.

Los picos obtenidos de las deconvoluciones realizadas y la emisión a la que corresponden se presentan en la Tabla 3.7 para las películas depositadas sobre silicio sin tratamiento térmico, en la Tabla 3.8 para las películas depositadas sobre silicio con tratamiento térmico.

Los números que se encuentran en color naranja representan el pico de mayor contribución a la fotoluminiscencia para la película analizada.

En el caso de las películas de SiO<sub>x</sub> sin TT depositadas sobre silicio (Tabla 3.7) se puede apreciar que en su mayoría la emisión corresponde a vacancias de oxígeno cargadas positivamente ( $E\delta$ ) y a centros huecos de oxígeno no enlazado (NBOHC), exceptuando las películas B3 y D1 cuya emisión corresponde a enlaces débiles de oxígeno (WOB) y la película C3 que corresponde a vacancias neutrales de oxígeno (NOV).

Para las películas con tratamiento térmico depositadas sobre silicio se observa en la Tabla 3.8 que casi en su totalidad la emisión corresponde a efectos de confinamiento cuántico (QC), exceptuando la película C4 y D4 que corresponden a (WOB) y (NOV) respectivamente. [1]

**Tabla 3.7** Tipos de defectos ligados a la posición del pico de FL de las películas de SiO<sub>x</sub> sin TT depositadas sobre silicio.

	WOB ≈ 415 nm	NOV ≈ 460 nm	$E\delta$ ≈ 520 nm	NBOHC ≈ 630 nm	QC ≈ 760 nm	CLI ≈ 845 nm
<b>A1</b>	422	472	570	614		
<b>A2</b>	399	434	534		790	
<b>A3</b>		480	527			
<b>A4</b>		453	561			
<b>B1</b>	381-423		508	628		
<b>B2</b>	421		565	664		
<b>B3</b>	412-427		531			
<b>B4</b>	411	472		610		
<b>C1</b>	411		522	610		
<b>C2</b>	427	456		624		
<b>C3</b>	374	482			797	
<b>C4</b>	415	497	545			
<b>D1</b>	415	489		592-664	771	
<b>D2</b>	419		522	623		
<b>D3</b>	418	445	516			
<b>D4</b>	413-430	455	533			

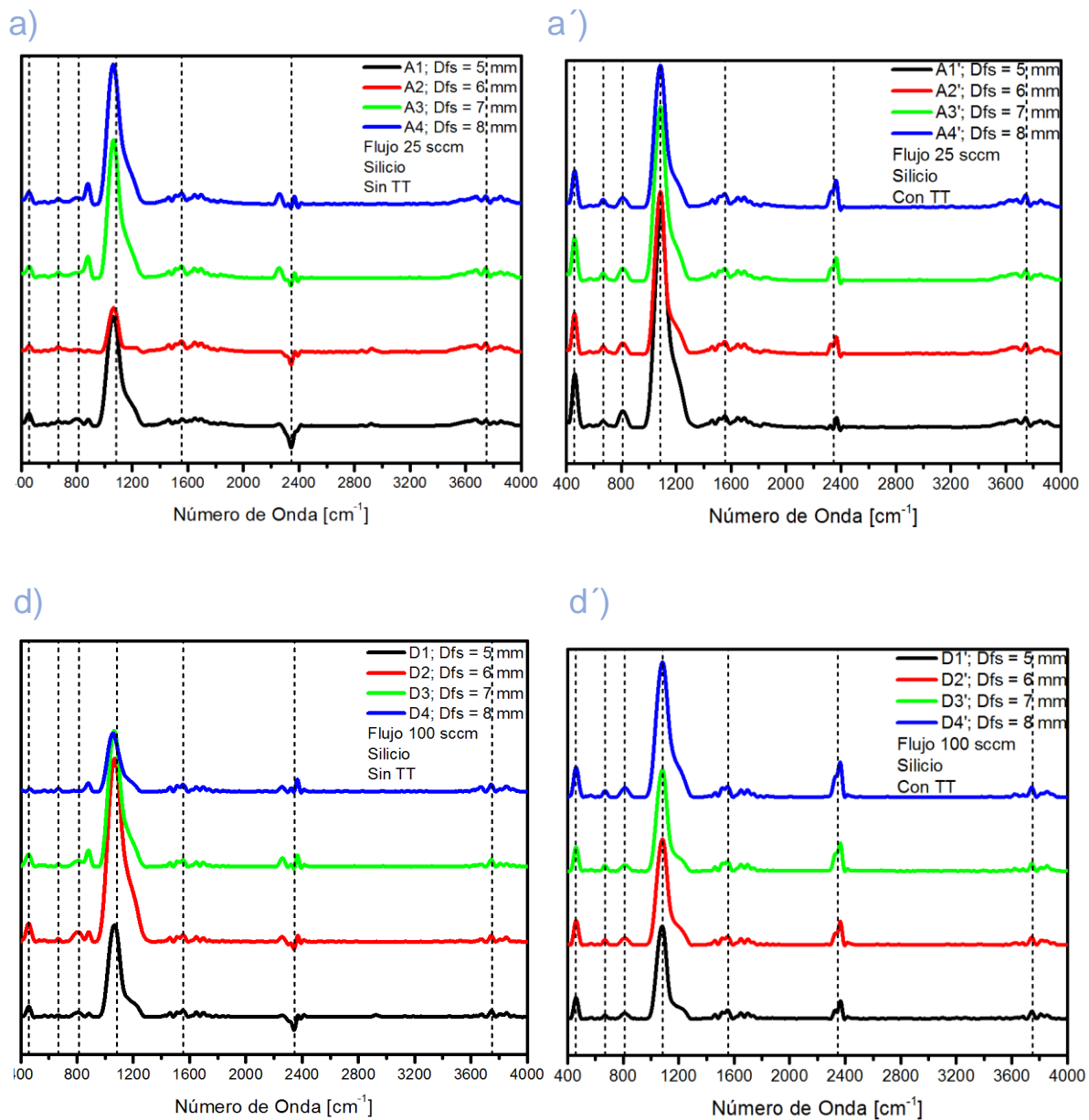
**Tabla 3.8** Tipos de defectos ligados a la posición del pico de FL de las películas de SiO<sub>x</sub> con TT depositadas sobre silicio.

	WOB ≈ 415 nm	NOV ≈ 460 nm	$E_{\delta}^{\prime} \approx 520$ nm	NBOHC ≈ 630 nm	QC ≈ 760 nm	CLI ≈ 845 nm
A1	422				748-796	826
A2	417			583	759	
A3	414		545		746	
A4		450			751	810
B1	423				753-795	825
B2	420				701-775	820
B3	413		495		750	
B4	417				735-791	
C1	396				752	808
C2	428				762	814
C3	411	482			758	
C4	412			639	793	
D1	417			599	739	
D2	413		532		769	
D3	415			598	750	809
D4	401	439			742-796	

### 3.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros de absorción IR de las películas de SiO<sub>x</sub> sin (STT) y con tratamiento térmico (CTT), obtenidas con la técnica HFCVD, fueron obtenidos usando un espectrómetro Bruker modelo Vector 22 ubicado en el laboratorio de Microelectrónica del INAOE, operado mediante el software OPUS NT versión 3, en un rango de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 1 cm<sup>-1</sup>.

Como se mencionó en el marco teórico, la técnica FTIR nos permite conocer los enlaces presentes en el material analizado, con lo cual se puede corroborar que se está obteniendo el material deseado. En la figura 3.9 se muestran los espectros FTIR de las películas de  $\text{SiO}_x$  sin TT y con TT.



**Figura 3.9** Espectros de FTIR de las películas simples de  $\text{SiO}_x$  sin TT y con TT depositadas en el sistema HFCVD.

En los espectros de FTIR obtenidos se identificaron los picos de absorción característicos del  $\text{SiO}_2$ , lo cual confirma el hecho de que las películas son de  $\text{SiO}_x$ . Estos picos corresponden a los modos de vibración Si-O-Si Rocking ( $458 \text{ cm}^{-1}$ ), Si-O-Si Bending ( $812 \text{ cm}^{-1}$ ) y Si-O-Si Stretching ( $1082 \text{ cm}^{-1}$ ) [12].

Es importante destacar que el pico localizado a  $812 \text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si Bending) se presenta en las películas con tratamiento térmico, mientras que sin el tratamiento térmico dicho pico se corre a  $880 \text{ cm}^{-1}$  el cual corresponde al enlace Si-OH Bending [12].

El enlace Si-OH ( $880 \text{ cm}^{-1}$ ), así como los enlaces OH ( $1555 \text{ cm}^{-1}$ ) y Si-O-H ( $3750 \text{ cm}^{-1}$ ) están presentes en las películas debido a la incorporación de hidrógeno en el proceso experimental [13]. Sin embargo, después de que las películas son tratadas térmicamente, el pico en  $880 \text{ cm}^{-1}$  desaparece debido a la desorción de hidrógeno a altas temperaturas y aparece el pico a  $812 \text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si Bending) como ya se mencionó, el cual es característico del  $\text{SiO}_2$  [14].

El pico correspondiente al modo de vibración Stretching brinda información acerca de la composición de las películas depositadas, cuando este pico se corre hacia valores de número de onda más grandes nos indica un aumento del contenido de oxígeno [15, 16].

En la figura 3.10 se observa que antes del tratamiento térmico, el pico correspondiente Stretching se corre hacia menores números de onda de  $1055\text{-}1080 \text{ cm}^{-1}$  al disminuir la  $\text{dfs}$  así como aumentar el flujo de hidrógeno; lo que indica el cambio en el exceso de silicio y el aumento en el contenido de oxígeno. Al aplicarles tratamiento térmico a las películas se observa que estos corrimientos prácticamente desaparecen y la posición de los modos de vibración está cerca a los valores que corresponde a los del  $\text{SiO}_2$ . La banda de vibración Si-O de estiramiento se corrió hacia altas frecuencias después del tratamiento térmico indicando una separación de fase, además su ancho se redujo debido a un incremento en la concentración de oxígeno.

En las películas  $\text{SiO}_x$  depositadas, después del tratamiento térmico el pico Stretching sufre un corrimiento hacia números de onda mayores, lo cual indica un cambio en los contenidos de oxígeno y silicio, lo que también señala que las películas tienden a ser más estequiométricas, esto concuerda con la posición del modo de vibración correspondiente al del  $\text{SiO}_2$ , lo cual indica una separación de fase además de que corrobora lo ocurrido con el pico Si-O-Si Bending, es decir al aplicar tratamiento térmico a las películas, estas tienden a acercarse más a la estequiometría del  $\text{SiO}_2$  [12].

En la Tabla 3.9 se muestran los picos encontrados en las películas SiO<sub>x</sub> depositadas con y sin tratamiento térmico y el modo vibracional al que corresponden.

**Tabla 3.9** Modos vibracionales obtenidos mediante los espectros de FTIR.

<b>Modos vibracionales obtenidos mediante FTIR</b>	
<b>Modo Vibracional</b>	<b>Posición</b>
Si-O Rocking [6, 7, 8]	458 cm <sup>-1</sup>
Si-H Wagging	668 cm <sup>-1</sup>
Si-O Bending [6, 7, 8]	812 cm <sup>-1</sup>
Si-O Stretching [6, 7, 8]	1082 cm <sup>-1</sup>
O-H Deformation	1555 cm <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub>	2345 cm <sup>-1</sup>
Si-O-H Stretching	3750 cm <sup>-1</sup>

## Bibliografía

- [1] Mendoza Conde, G. O. (2018). Propiedades Fotoeléctricas de Películas de SRO depositadas mediante HFCVD en estructuras Au/SRO/Si. (Maestría). Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores.
- [2] Hernández Simón, Z. J. (2018). Propiedades Fotovoltaicas de Películas SRO depositadas mediante HFCVD en Estructuras ITO/SRO/Si y Au/SRO/Si. (Maestría). Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores.
- [3] Coyopol, A., García Salgado, G., Díaz, T., Rosendo, E. & Juárez, H. (2010) Propiedades fotoluminiscentes de películas de SiOx crecidas por la técnica de HFCVD, *Superficies y Vacío*, 23(S). 147-152.
- [4] Luna López, J., Carrillo López, J., Aceves Mijares, M., Morales Sánchez, A., & Falcony, C. (2009). FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films. *Superficies Y Vacío*, 22(1), 11-14.
- [5] Ay, F., & Aydinli, A. (2004). Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides. *Optical Materials*, 26(1), 33-46.
- [6] Pai, P., Chao, S., Takagi, Y., & Lucovsky, G. (1986). Infrared spectroscopic study of SiOx films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal Of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, And Films*, 4(3), 689-694.
- [7] Alayo, M., Pereyra, I., Scopel, W., & Fantini, M. (2002). On the nitrogen and oxygen incorporation in plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) SiOxNy films. *Thin Solid Films*, 402(1-2), 154-161.
- [8] Swinehart, D. (1962). The Beer-Lambert Law. *Journal Of Chemical Education*, 39(7), 333.
- [9] Pankove, J.I. (1971). *Optical Process in Semiconductors*; Prentice Hall. Englewood, (Clifs, NJ, 1971)
- [10] Di, D., Xu, H., Perez-Wurfl, I., Green, M., & Conibeer, G. (2011). Optical characterisation of silicon nanocrystals embedded in SiO2/Si3N4 hybrid matrix for third generation photovoltaics. *Nanoscale Research Letters*, 6(1), 612.
- [11] Jin, L., Li, D., Xiang, L., Wang, F., Yang, D., & Que, D. (2013). Energy transfer from luminescent centers to Er<sup>3+</sup> in erbium-doped silicon-rich oxide films. *Nanoscale Research Letters*, 8(1), 366
- [12] Morales-Sánchez, A., Barreto, J., Domínguez-Horna, C., Aceves-Mijares, M., & Luna-López, J. A. (2008). Optical characterization of silicon rich oxide films. *Sensors and Actuators A: Physical*, 142(1), 12-18.
- [13] Luna-López J. A., Carrillo-López, J., Aceves-Mijares M., Morales-Sánchez A. & Falcony C. (2009). FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales: Superficies y Vacío*, 22(1), 11-14.
- [14] Luna-López, J. A., García-Salgado, G., Díaz-Becerril, T., López, J. C., Vázquez-Valerdi, D. E., Juárez-Santiesteban, H., ... Coyopol, A. (2010). FTIR, AFM and PL properties of thin SiOx films deposited by HFCVD. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1-3), 88-92.

[15] López, J. A. L., López, J. C., Valerdi, D. E. V., Salgado, G. G., Díaz-Becerril, T., Pedraza, A. P., & Gracia, F. J. F. (2012). Morphological, compositional, structural, and optical properties of Si-nc embedded in SiO<sub>x</sub> films. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 604.

# Capítulo

# 4

Resultados y análisis  
de las  
caracterizaciones  
electricas a las  
estructuras tipo MOS

## **CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS CARACTERIZACIONES ELÉCTRICAS REALIZADAS A LAS ESTRUCTURAS MOS**

En este capítulo se presenta el análisis del efecto fotovoltaico en las estructuras tipo MOS, además de una descripción de las caracterizaciones eléctricas realizadas, así como de los resultados obtenidos y la discusión de dichos resultados.

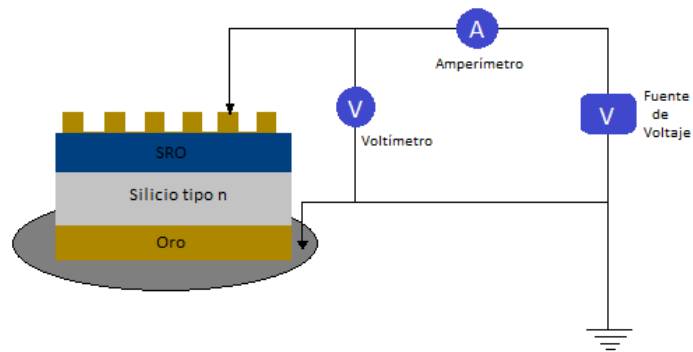
Mediante las mediciones I-V en oscuridad y bajo diferentes parámetros de iluminación se puede observar el comportamiento eléctrico de la estructura, se realizaron mediciones Corriente-Tiempo (IT), en oscuridad y bajo diferentes parámetros de iluminación (luz blanca, luz ultravioleta de onda larga y onda corta) las cuales nos proporcionan información sobre la respuesta de las estructuras bajo iluminación.

Por último, se realizaron barridos de luz desde 250 nanómetros hasta 1000 nanómetros a la estructura, esto con la finalidad de conocer la longitud de onda donde la estructura presentará la mayor respuesta. Estos parámetros eléctricos son necesarios para la comprensión de las propiedades eléctricas, el efecto fotovoltaico y su posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

### **4.1 Mediciones corriente-voltaje**

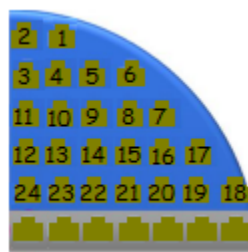
La caracterización eléctrica corriente-voltaje (I-V) de las estructuras Au/ SiO<sub>x</sub> /Si se realizó con un equipo Keithley 4200 SCS en el Laboratorio de Mediciones Fotoeléctricas del Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores de la BUAP. Se realizó un barrido de voltaje en polarización directa de 0 a 10 V y en polarización inversa de 0 a -10 V, el paso de voltaje para todas estas mediciones fue de 0.05 V.

Estas mediciones se realizaron con el objetivo de identificar los fenómenos eléctricos y fotovoltaicos que presentan estas estructuras. En la figura 4.1 se muestra el esquema utilizado de las conexiones eléctricas para realizar estas mediciones.



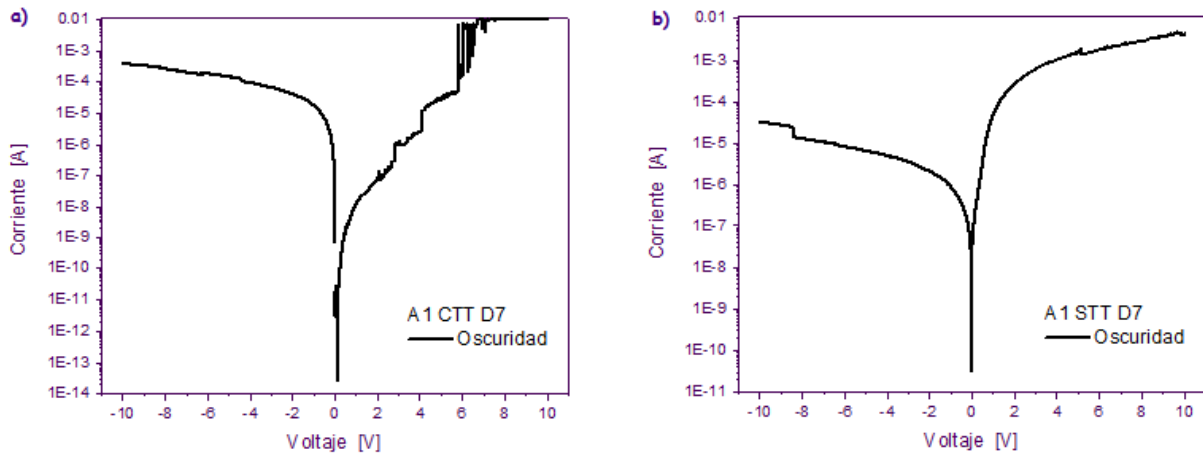
**Figura 4.1** Esquema utilizado de las conexiones eléctricas para la caracterización de las estructuras Au/ SiO<sub>x</sub> /Si.

Para identificar los dispositivos en la estructura se numeraron iniciando con el número 1 en la parte superior de lado derecho de la estructura y continuando hacia el lado izquierdo, al llegar al final de la línea se continúa la numeración en la línea de debajo de izquierda a derecha y en la siguiente línea de derecha a izquierda. Se utiliza ese mismo patrón para toda la estructura, en la figura 4.2 se muestra un ejemplo de numeración.



**Figura 4.2** Esquema de numeración de dispositivos

Fueron medidas en total 24 estructuras, las gráficas I-V obtenidas de las estructuras medidas de la película A1, se muestran en la figura 4.2 a) con tratamiento térmico y b) sin tratamiento térmico. Las mediciones se realizaron aplicando un barrido de voltaje de 0 a 10 V y de 0 a -10 V.



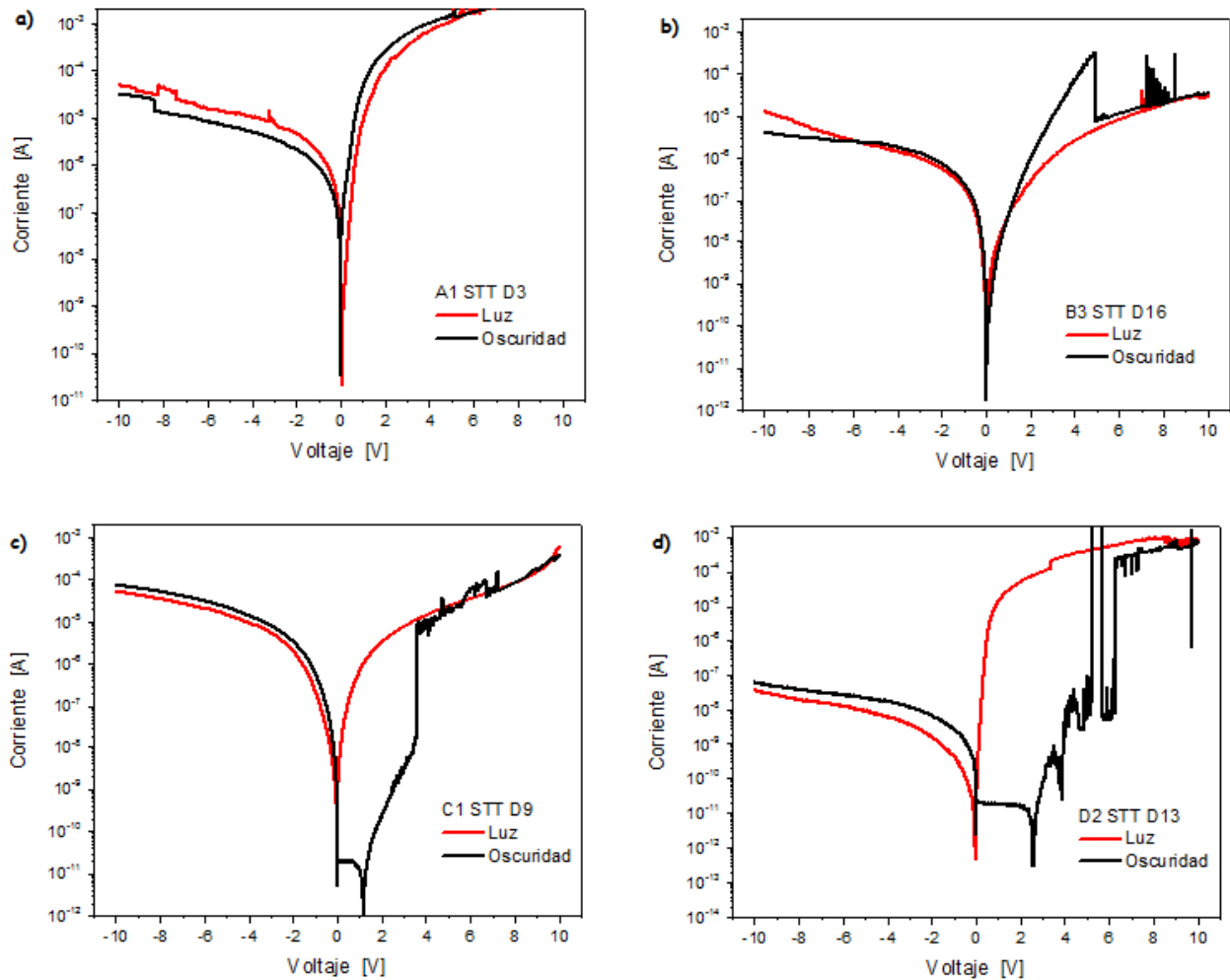
**Figura 4.3** Curvas I-V de la muestra A1 a) con TT y b) sin TT.

En las gráficas mostradas en la figura 4.3 se observan 2 curvas I-V medidas en condición de oscuridad, de forma representativa se muestran las curvas de la estructura A1, el inciso a) muestra una medición realizada a la estructura A1 con tratamiento térmico, mientras que el inciso b) muestra una medición realizada a la estructura A1 sin tratamiento térmico. En ambas graficas se observa el comportamiento característico de las estructuras tipo MOS el cual está presente en todas las estructuras realizadas, con la presencia de las regiones de acumulación, agotamiento e inversión, en el caso de las estructuras realizadas, al utilizar un sustrato tipo n tenemos en la polarización negativa la región de inversión y en la polarización positiva la región de acumulación (motivo por el cual el nivel de corriente es mayor que en la región de inversión). En la estructura con tratamiento térmico (inciso a) se puede observar que en la medición realizada la corriente en la región de polarización positiva presenta un comportamiento de aumento de corriente en forma de escalones que ha sido reportado en películas de  $\text{SiO}_x$ , atribuida a fenómenos de formación de filamentos conductivos [1-8] al formarse dichos filamentos conductivos el nivel de resistencia cambia, lo cual se puede observar en las mediciones subsiguientes.

Con la finalidad de analizar la respuesta a la luz de las estructuras los dispositivos fueron medidos bajo las siguientes condiciones de iluminación:

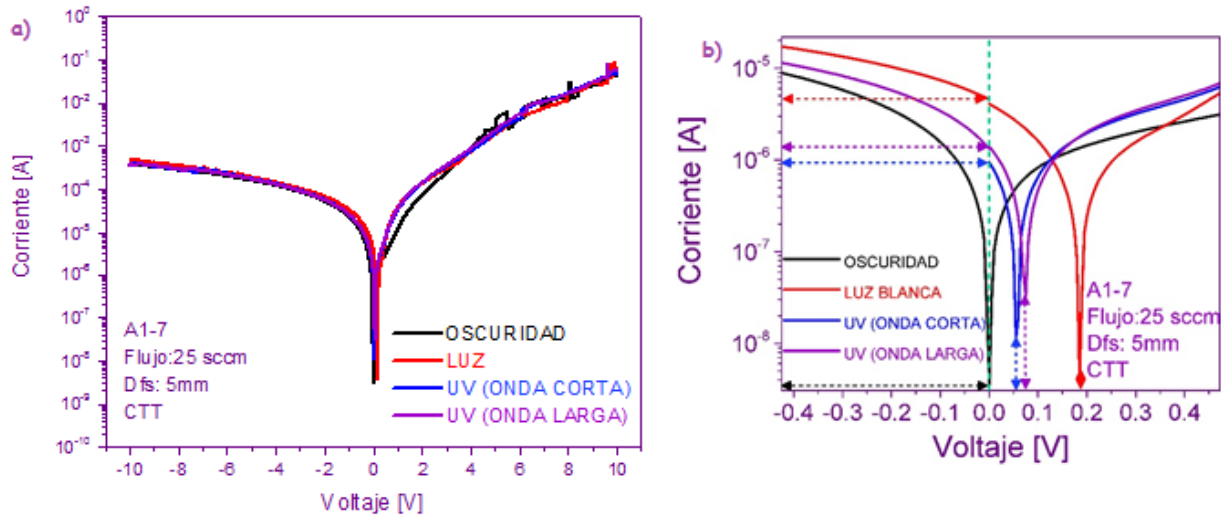
- Oscuridad
- Luz Blanca
- Luz UV de onda larga (365nm)
- Luz UV de onda corta (254nm)

Al realizar las mediciones bajo estas condiciones de iluminación y tras analizar el comportamiento fotoeléctrico de las estructuras se observó que las estructuras sin tratamiento térmico presentan un efecto fotovoltaico mínimo o no lo presentan como se muestra en la figura 4.4, motivo por el cual los resultados mostrados a continuación se basan en las estructuras que mostraron una mejor respuesta, es decir las estructuras con tratamiento térmico, de estos resultados fueron tomados 7 dispositivos para mostrar de forma representativa este fenómeno.



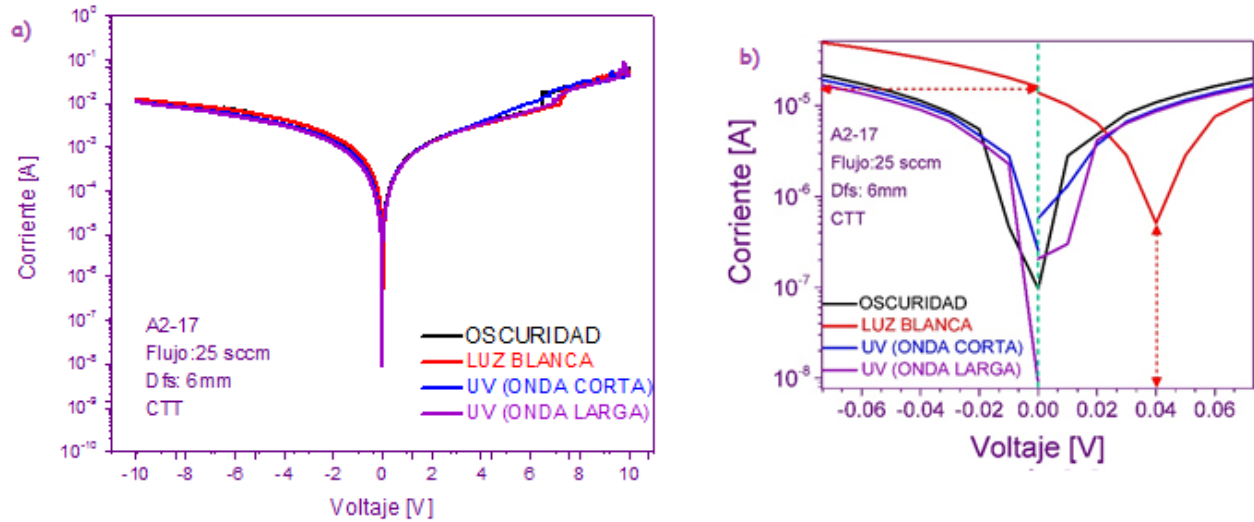
**Figura 4.4** Curvas I-V sin TT correspondientes a a) muestra A1 b) muestra B3 c) muestra C1 y d) muestra D2.

En las gráficas I-V que se muestran en las figuras 4.5 - 4.11, se muestran 4 curvas diferentes, que representan la condición de iluminación bajo la que se obtuvo la curva, la línea negra representa la medición en oscuridad, la línea roja la medición obtenida al incidir luz blanca, la línea azul representa la medición bajo luz ultravioleta de onda corta (256 nm) y finalmente la línea morada bajo iluminación con luz ultravioleta de onda larga (365nm). Las estructuras fueron medidas de 0 a 10 V y de 0 a -10 V.



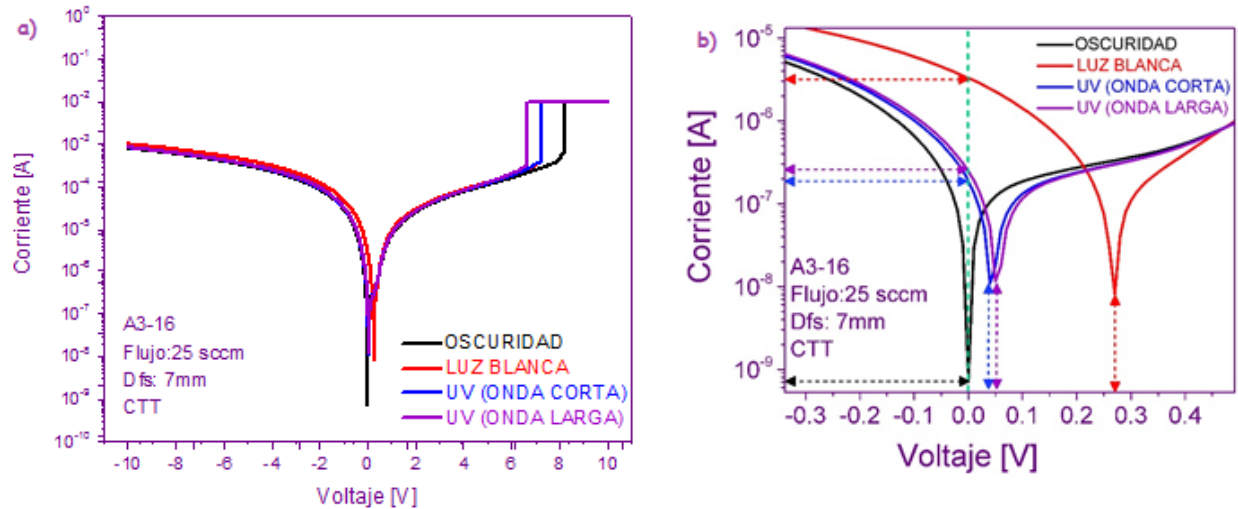
**Figura 4.5** Curvas I-V estructura A1 - 7

En la figura 4.5 se muestra la curva obtenida de la estructura A1-7 en el inciso a) se muestra la gráfica obtenida, donde no se aprecia un cambio significativo al incidir luz a la estructura, sin embargo al realizar un acercamiento en la región cercana a cero volts inciso b) se puede observar que en la región correspondiente a 0V se presenta un incremento en la corriente al aplicar luz blanca respecto a la corriente de oscuridad, de aproximadamente 3 órdenes de magnitud ya que la corriente en oscuridad se encuentra casi en  $10^{-10}$  y al incidir luz a la muestra esta incrementa hasta entre  $10^{-6}$  y  $10^{-5}$ , en el caso de la incidencia de luz UV de onda larga que se muestra en color morado el aumento es de 2.5 órdenes de magnitud ya que el incremento respecto a la de oscuridad es hasta un poco por arriba de  $10^{-6}$  y en el caso de la luz UV de onda corta el aumento es muy similar al que se obtiene al aplicar luz UV de onda larga ya que este aumento se encuentra en  $10^{-6}$  aproximadamente. De igual forma podemos observar que existe un corrimiento en el voltaje al aplicar luz blanca respecto a la gráfica en oscuridad de aproximadamente 200 mV, de 70 mV en el caso de la luz UV de onda larga y 50 mV volts con luz UV de onda corta.



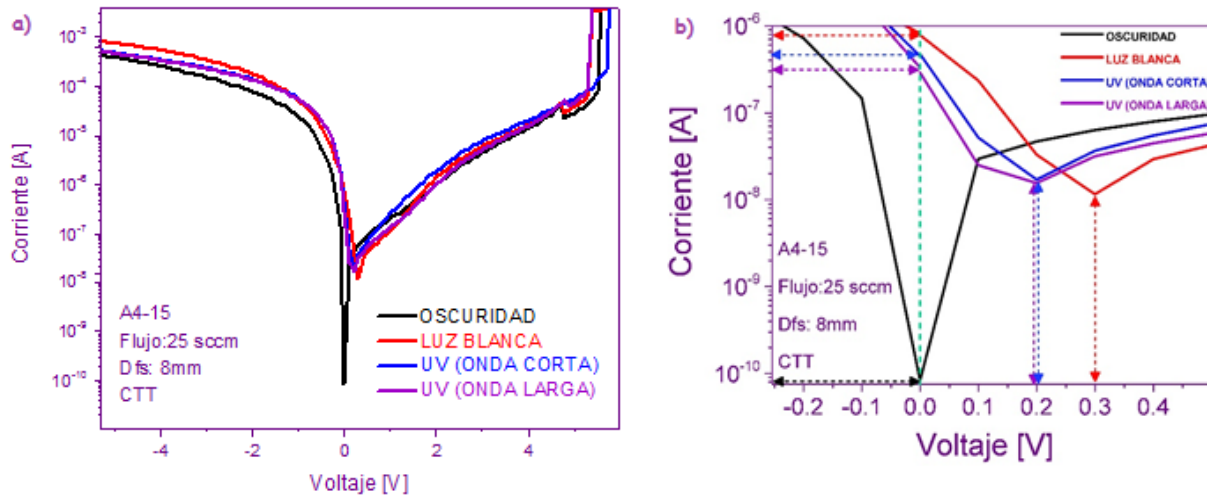
**Figura 4.6** Curvas I-V estructura A2 – 17.

En la figura 4.6 se muestra la curva obtenida de la estructura A2-17 en el inciso a) se muestra la gráfica obtenida, donde no se aprecia un cambio significativo al incidir luz a la estructura, sin embargo al realizar un acercamiento en la región cercana a cero volts inciso b) se observa que en la región correspondiente a 0V se presenta un incremento en la corriente al aplicar luz blanca respecto a la corriente de oscuridad, de aproximadamente 2 órdenes de magnitud ya que en oscuridad la corriente se encuentra en  $10^{-7}$  y con luz blanca que es la línea de color rojo se observa que incrementa hasta un poco por encima de  $10^{-5}$ , en el caso de la incidencia de luz UV de onda larga y luz UV con longitud de onda corta el aumento es casi nulo. De igual forma podemos observar que existe un corrimiento en el voltaje al aplicar luz blanca respecto a la gráfica en oscuridad de aproximadamente 40 mV al incidir luz blanca, mientras que en el caso de la luz UV de onda larga y la luz UV de onda corta el incremento es nulo.



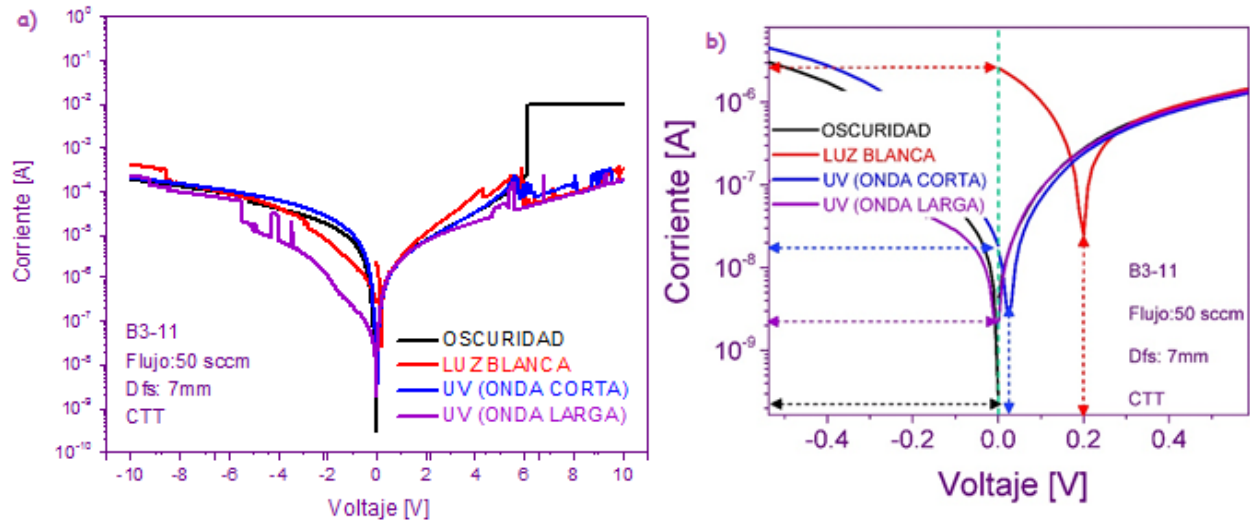
**Figura 4.7** Curvas I-V estructura A3 – 16.

En la figura 4.7 se muestra la curva obtenida de la estructura A3 – 16 en el inciso a) se muestra la gráfica obtenida, donde no se aprecia un cambio significativo a incidir luz a la estructura, sin embargo al realizar un acercamiento en la región cercana a cero volts inciso b) se puede observar que en la región correspondiente a 0 V se presenta un incremento en la corriente al aplicar luz blanca respecto a la corriente de oscuridad, de casi 4 órdenes de magnitud ya que en oscuridad la corriente está por debajo de  $10^{-9}$  y al aplicar luz blanca incrementa hasta entre  $10^{-6}$  y  $10^{-5}$ , en el caso de la incidencia de luz UV de onda larga el aumento es de 2 órdenes y media de magnitud al igual que con la luz UV con longitud de onda corta, ya que en ambos casos incrementa hasta entre  $10^{-7}$  y  $10^{-6}$ . De igual forma podemos observar que existe un corrimiento en el voltaje al aplicar luz blanca respecto a la gráfica en oscuridad de 270 mV al incidir luz blanca, de aproximadamente 50 mV en el caso de la luz UV de onda larga y 35 mV con luz UV de onda corta.



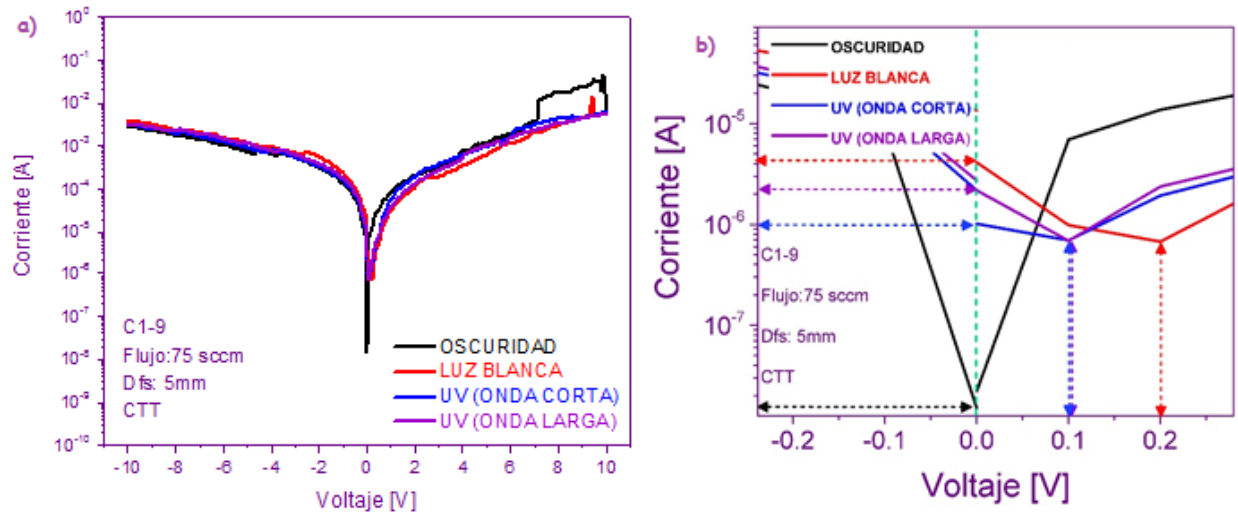
**Figura 4.8** Curvas I-V estructura A4 – 15.

En la figura 4.8 se muestra la curva obtenida de la estructura A4 – 15 en el inciso a) se muestra la gráfica obtenida, donde no se aprecia un cambio significativo a incidir luz a la estructura, sin embargo al realizar un acercamiento en la región cercana a cero volts inciso b) se puede observar que en la región correspondiente a 0 V se presenta un incremento en la corriente al aplicar luz blanca respecto a la corriente de oscuridad, de 4 órdenes de magnitud ya que en oscuridad la corriente es ligeramente menor a  $10^{-10}$  y al incidir esta luz incrementa hasta casi  $10^{-6}$ , en el caso de la incidencia de luz UV de onda larga el aumento es casi 4 órdenes de magnitud ya que el incremento está por arriba de  $10^{-7}$  al igual que con la luz UV con longitud de onda corta. De igual forma podemos observar que existe un corrimiento en el voltaje al aplicar luz blanca respecto a la gráfica en oscuridad de 300 mV, de aproximadamente 200 mV en el caso de la luz UV de onda larga al igual que con luz UV de onda corta.



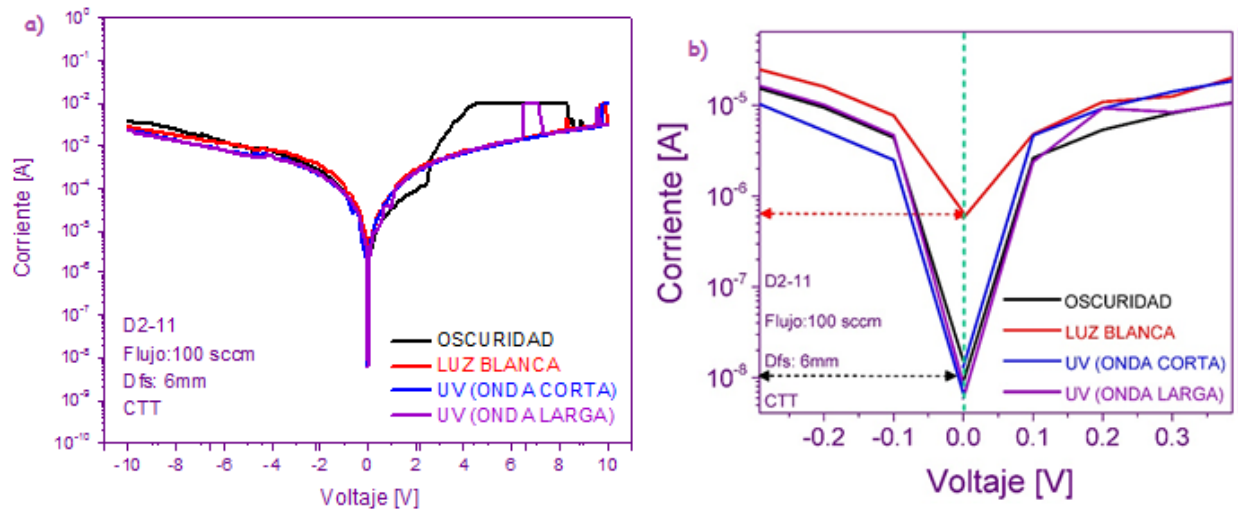
**Figura 4.9** Curvas I-V estructura B3 – 11.

En la figura 4.9 se muestra la curva obtenida de la estructura B3 – 11 en el inciso a) se muestra la gráfica obtenida, donde no se aprecia un cambio significativo a incidir luz a la estructura, sin embargo al realizar un acercamiento en la región cercana a cero volts inciso b) se puede observar que en la región correspondiente a 0 se presenta un incremento en la corriente al aplicar luz blanca respecto a la corriente de oscuridad, de casi 4 órdenes de magnitud y que la corriente en oscuridad se encuentra por encima de  $10^{-10}$  y al aplicar esta luz incrementa hasta un poco por arriba de  $10^{-6}$ , en el caso de la incidencia de luz UV de onda larga el incremento es de casi 2 órdenes de magnitud ya que incrementa hasta por encima de  $10^{-8}$  y en el caso de la luz UV con longitud de onda corta el aumento es de 1 orden de magnitud ya que el incremento es un poco por encima de  $10^{-9}$ . De igual forma podemos observar que existe un corrimiento en el voltaje al aplicar luz blanca respecto a la gráfica en oscuridad de 200 mV al incidir luz blanca, en el caso de la luz UV de onda larga y la luz UV de onda corta el corrimiento es casi nulo, es decir que únicamente tenemos la generación de una fotocorriente y no de un voltaje fotogenerado en este caso para las luces UV.



**Figura 4.10** Curvas I-V estructura C1 – 9.

En la figura 4.10 se muestra la curva obtenida de la estructura C1 – 9 en el inciso a) se muestra la gráfica obtenida, donde no se aprecia un cambio significativo al incidir luz a la estructura, sin embargo al realizar un acercamiento en la región cercana a cero volts inciso b) se presenta un incremento en la corriente al aplicar luz blanca respecto a la corriente de oscuridad de 2.5 órdenes de magnitud ya que la corriente en oscuridad se encuentra un poco por encima de  $10^{-8}$  y al incidir luz blanca incrementa hasta entre  $10^{-6}$  y  $10^{-5}$ , en el caso de la incidencia de luz UV de onda larga el aumento es de 2 órdenes de magnitud ya que podemos observar que incrementa por arriba de  $10^{-6}$  y en la luz UV con longitud de onda corta podemos observar que el incremento es hasta  $10^{-6}$  por lo que el aumento es de aproximadamente 2 órdenes de magnitud. De igual forma podemos observar que existe un corrimiento en el voltaje al aplicar luz blanca respecto a la gráfica en oscuridad de 200 mV al incidir luz blanca, de 100mV volts en el caso de la luz UV de onda larga y luz UV de onda corta.



**Figura 4.11** Curvas I-V estructura D2 – 11.

En la figura 4.11 se muestra la curva obtenida de la estructura D2 – 11 en el inciso a) se muestra la gráfica obtenida, donde no se aprecia un cambio significativo a incidir luz a la estructura, sin embargo al realizar un acercamiento en la región cercana a cero volts inciso b) se presenta un incremento en la corriente al aplicar luz blanca respecto a la corriente de oscuridad de aproximadamente 2 órdenes de magnitud ya que la corriente en oscuridad se encuentra en  $10^{-8}$  y al incidir luz blanca incrementa hasta casi  $10^{-6}$ , en el caso de la incidencia de luz UV de onda larga y luz UV con longitud de onda corta el aumento es nulo al igual que el incremento en el voltaje.

Los incrementos en la corriente y voltaje mostrados en las estructuras fabricadas que son de hasta 4 órdenes de magnitud en el caso de la corriente y de hasta 300 mV en el caso del voltaje, como se puede apreciar en las figuras se presentan en 0V y 0A respectivamente, lo que nos indicaría que la estructura está generando un voltaje y una corriente sin la necesidad de aplicar alguna polarización, la generación de corriente y voltaje mediante la energía proveniente de la luz es el principio del efecto fotovoltaico, por lo que podemos asegurar que dicho efecto está presente.

Una forma de corroborar estos incrementos tanto en voltaje como en corriente al aplicar luz a la estructura es realizando mediciones corrientes contra tiempo (I-T) sin aplicar voltaje a la estructura y voltaje contra tiempo (V-T) sin aplicar corriente a la estructura, de forma que los incrementos tanto en corriente como en voltaje se atribuyan totalmente al efecto de la luz.

#### **4.2 Mediciones corriente-tiempo y voltaje-tiempo.**

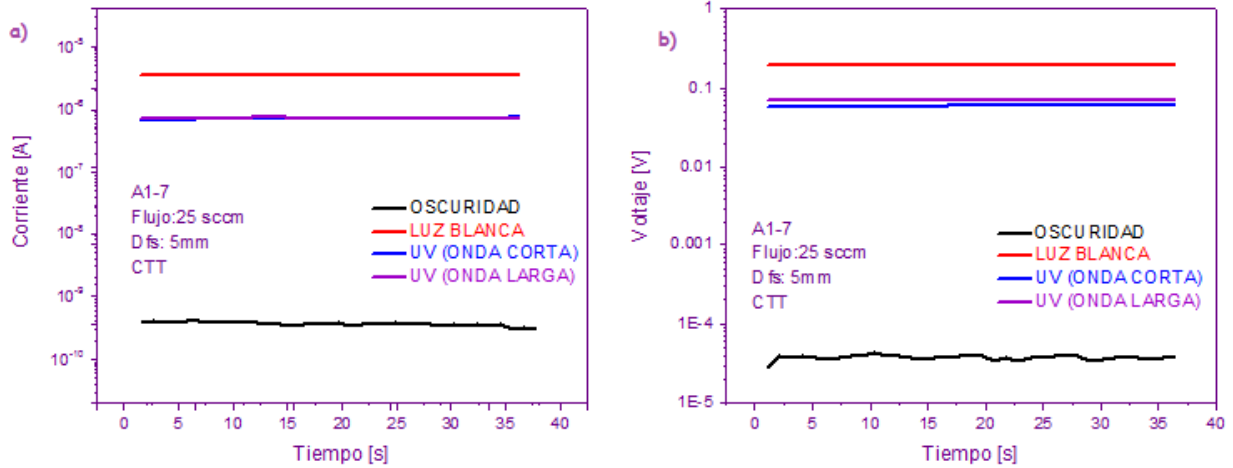
Las mediciones I-T y V-T se realizaron bajo condición de oscuridad, luz blanca, luz UV de onda corta y luz UV de onda larga durante un tiempo de 35 segundos.

La figura 4.12 nos demuestra que al momento de incidir luz sobre las estructuras se presenta una generación de corriente y voltaje, dichos incrementos corresponden a los mostrados en las curvas I-V de la figura 4.5. Es importante mencionar la magnitud del aumento de corriente respecto a la corriente de oscuridad, donde con luz blanca tenemos un aumento de casi 4 órdenes de magnitud que es ligeramente mayor al observado en la curva I-V, con luz UV de onda larga el aumento es de 3 órdenes de magnitud y con la luz UV de onda corta el incremento de la corriente es de 3 órdenes de magnitud, que nuevamente es ligeramente mayor al observado en la curva I-V. Para el caso de la curva V-T mostrada en el inciso b) de la figura 4.12, observamos que la generación de voltaje corresponde a lo mostrado en la figura 4.5, en la figura 4.12 se aprecia que al incidir luz blanca observamos un incremento de 4 órdenes de magnitud, con luz UV de onda larga el incremento es de 3 y media órdenes de magnitud y con luz UV de onda corta es de 3 órdenes de magnitud.

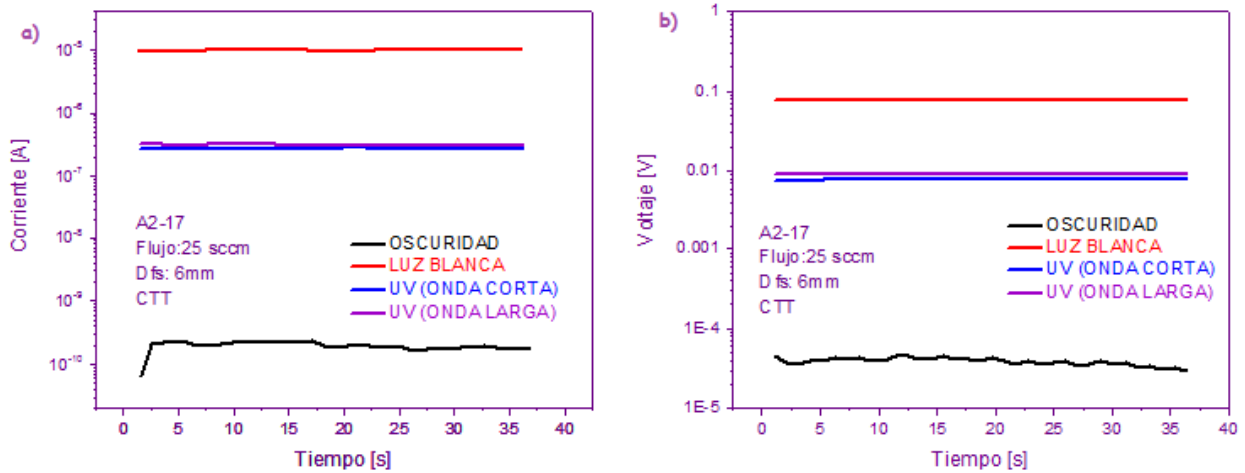
El comportamiento mostrado en las figuras 4.12- 4.18 es similar para todas las curvas, este comportamiento nos corrobora que la luz incidida causa una generación de corriente y voltaje, con lo que podemos demostrar que se tiene efecto fotovoltaico en las estructuras mostradas. Cuando las estructuras son iluminadas con luz blanca se presenta el máximo incremento en la fotocorriente, lo cual es apreciable en las 7 estructuras.

Respecto a la corriente de oscuridad se puede apreciar que esta se encuentra aproximadamente en el mismo rango para todas las estructuras y que esta corriente presenta un comportamiento con oscilaciones, el cual no se presenta o se presenta mínimamente al ser iluminadas las estructuras, además de que se presenta en algunos casos una disminución de la corriente con el tiempo, esto podría ser ocasionado por un pequeño almacenamiento de carga en el dispositivo o atrapamiento de carga, lo que causa que al pasar el tiempo el nivel de corriente disminuye, sin

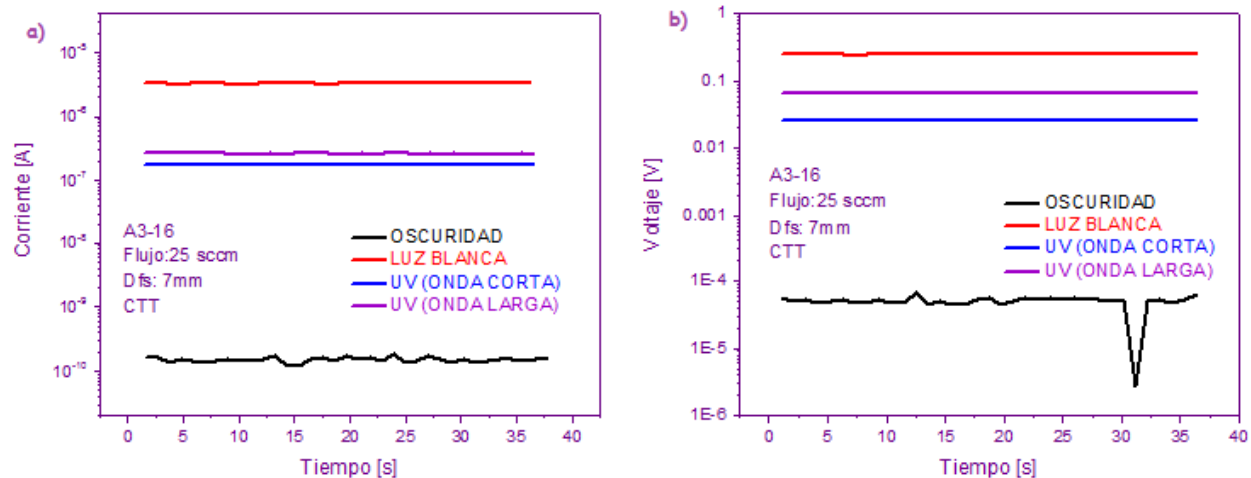
embargo esta teoría no se encuentra plenamente corroborada pues en algunas figuras como la Figura 4.13 inciso a ocurre una caída abrupta de la corriente al inicio de la medición, por lo que este fenómeno no se encuentra plenamente comprendido y hace necesario una investigación más profunda para dilucidarlo.



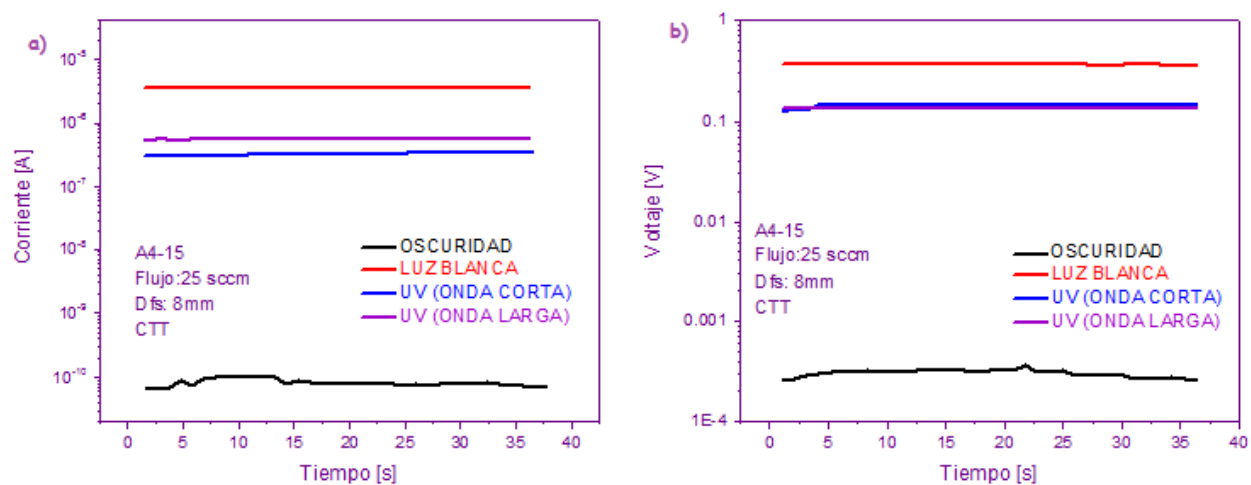
**Figura 4.12** Curvas I-T y VT de la estructura A1 – 7.



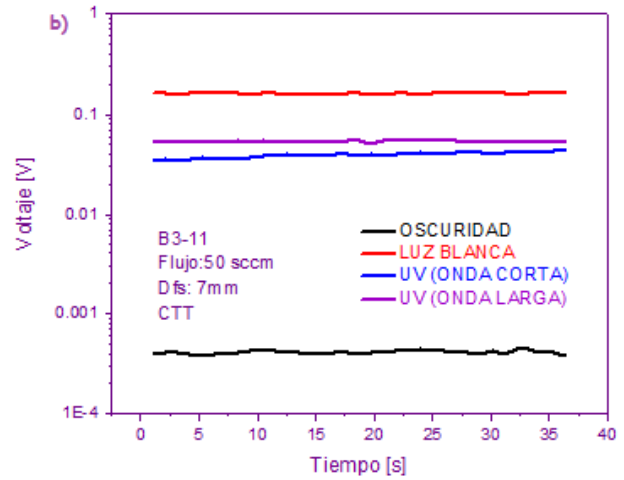
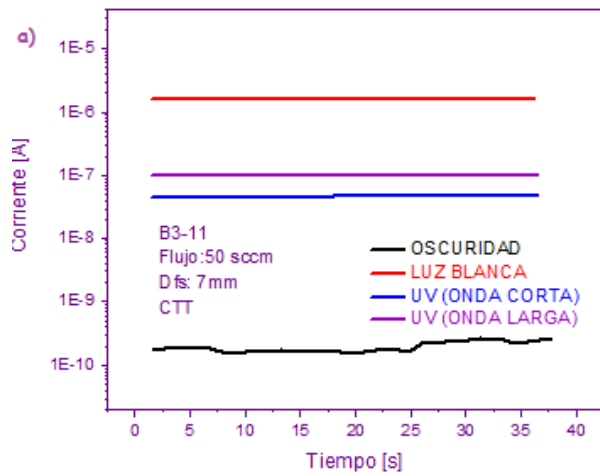
**Figura 4.13** Curvas I-T y VT de la estructura A2 – 17.



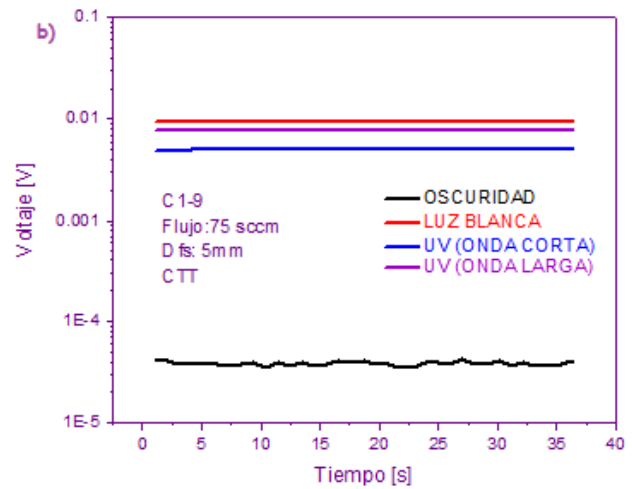
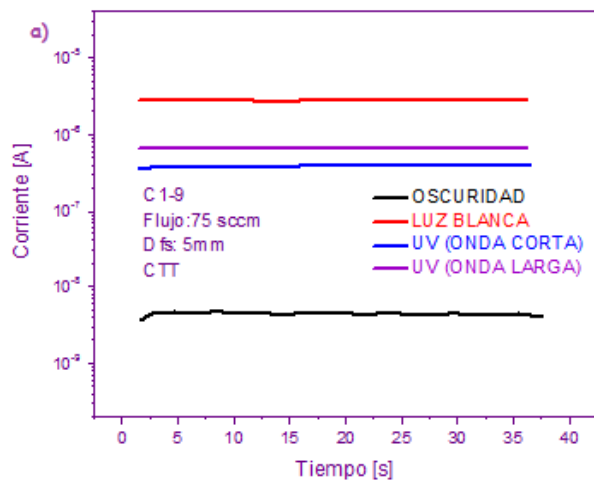
**Figura 4.14** Curvas I-T y VT de la estructura A3 – 16.



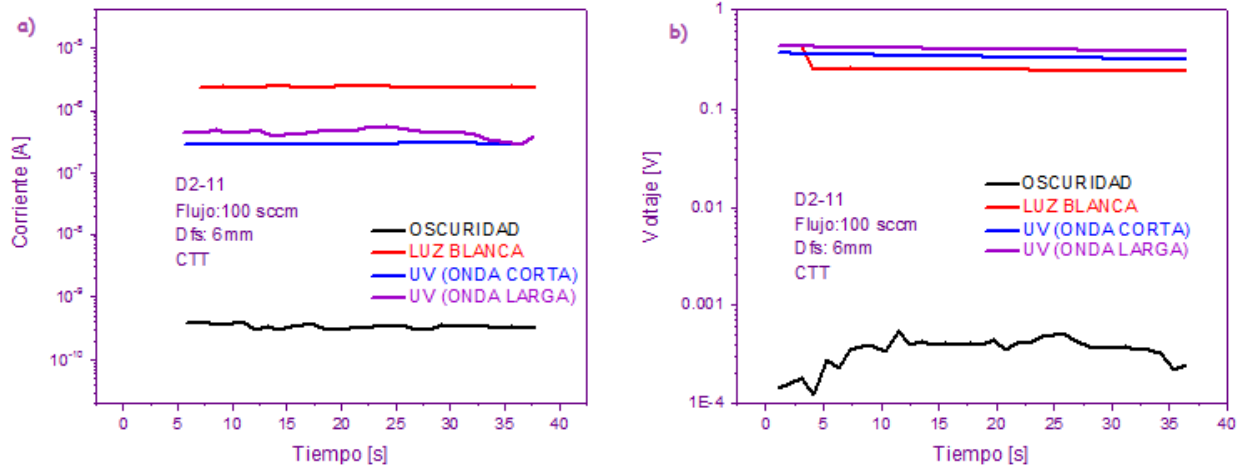
**Figura 4.15** Curvas I-T y VT de la estructura A4 – 15.



**Figura 4.16** Curvas I-T y VT de la estructura B3 – 11.



**Figura 4.17** Curvas I-T y VT de la estructura C1 – 9.



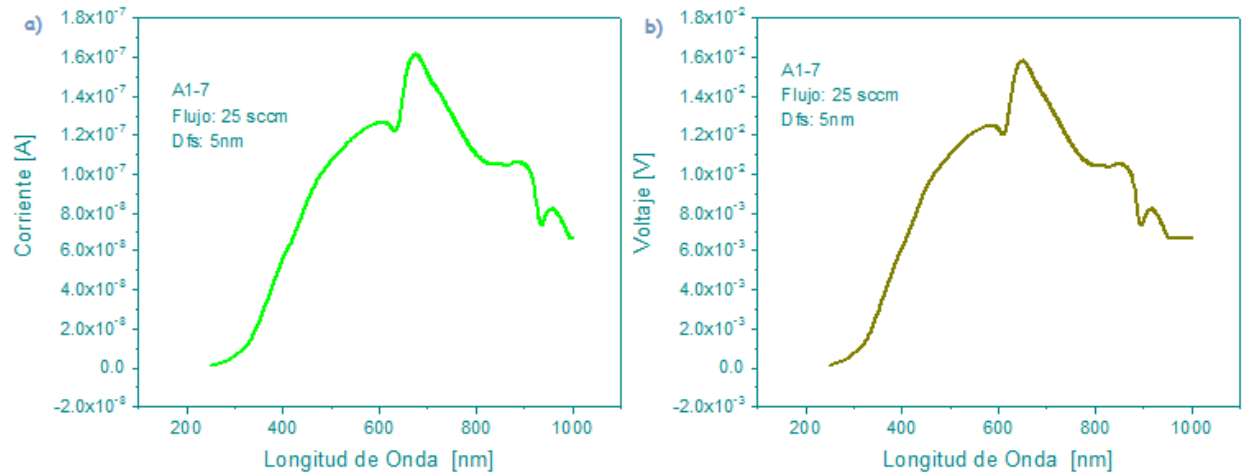
**Figura 4.18** Curvas I-T y VT de la estructura D2 – 11.

Si bien se ha demostrado que las estructuras tienen respuesta eléctrica a la luz es necesario conocer la longitud de onda a la que están respondiendo con la finalidad de entender mejor porque es que ocurre este fenómeno.

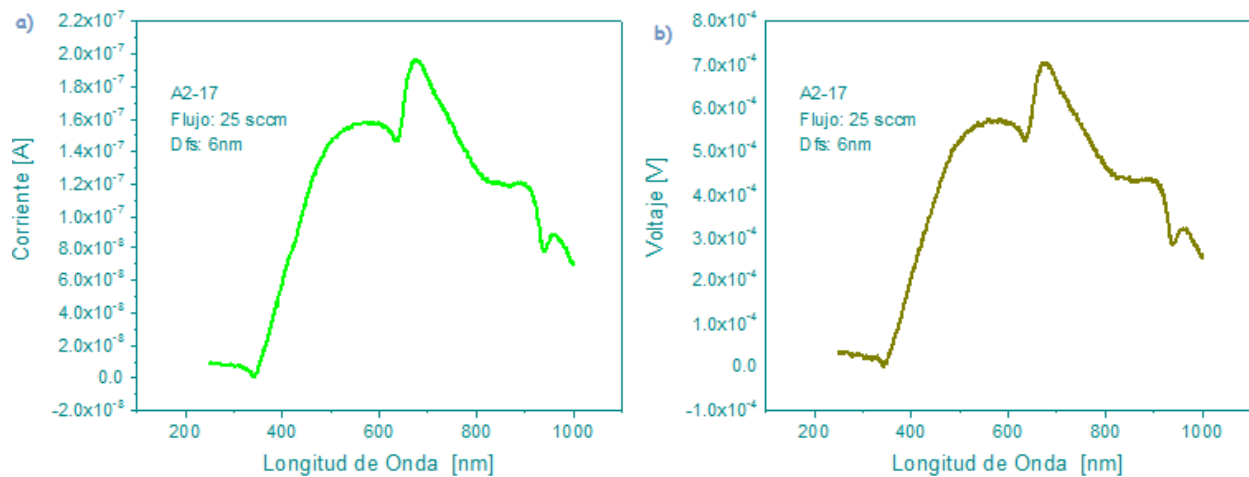
#### 4.2.1 Respuesta espectral, eficiencia cuántica externa y eficiencia cuántica interna

La respuesta espectral, así como la eficiencia cuántica externa y la eficiencia cuántica interna, son parámetros de suma importancia al caracterizar un dispositivo que se pretende utilizar para aplicaciones fotovoltaicas, como se mencionó en el marco teórico del presente trabajo, estos parámetros nos permiten conocer la respuesta eléctrica de la estructura a diferentes longitudes de onda de luz incidente. Para obtener estos valores se realizaron mediciones de corriente contra tiempo, así como voltaje contra tiempo, estas mediciones eléctricas fueron realizadas sin aplicar ninguna polarización externa, realizando un barrido de luz a diferentes longitudes de onda, desde 250 nanómetros hasta los 1000 nanómetros.

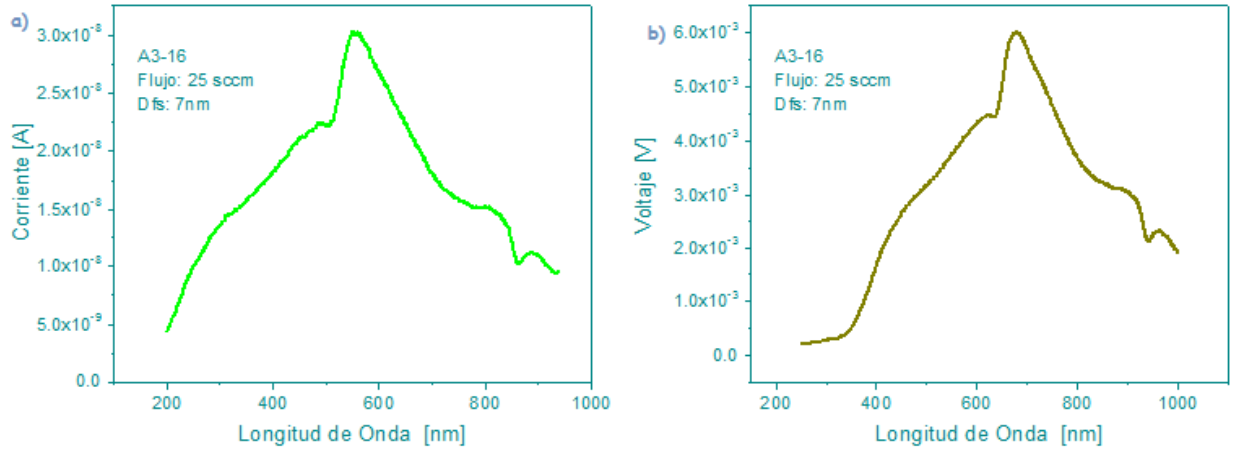
Las figuras 4.19 - 4.25 muestra la respuesta de corriente y voltaje de acuerdo con a la longitud de onda de la luz incidente para las estructuras Au/ SiO<sub>x</sub>/Si.



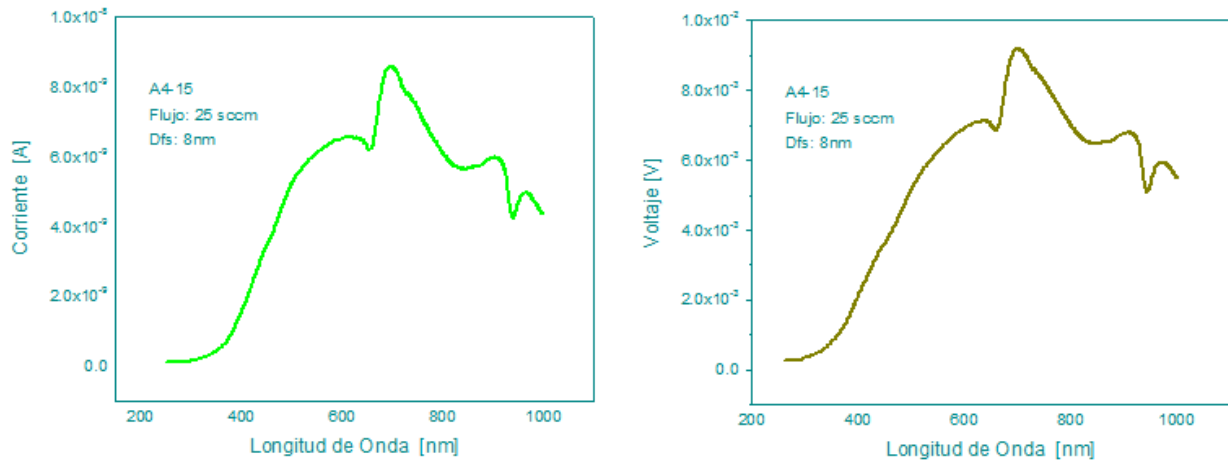
**Figura 4.19** Respuesta eléctrica de la estructura A1-7 al incidir luz con un barrido de longitud de onda de 250nm a 1000nm.



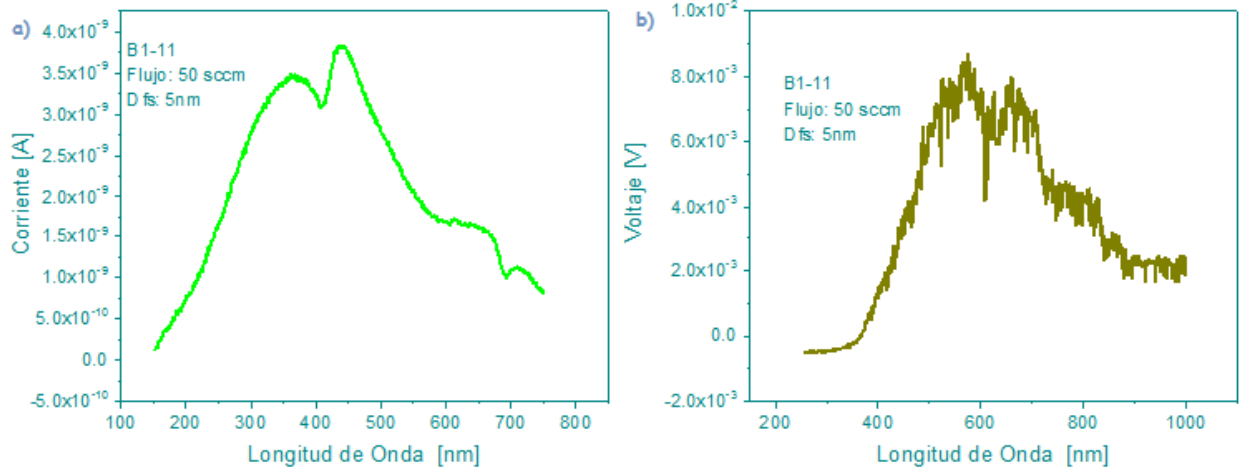
**Figura 4.20** Respuesta eléctrica de la estructura A2-17 al incidir luz con un barrido de longitud de onda de 250nm a 1000nm.



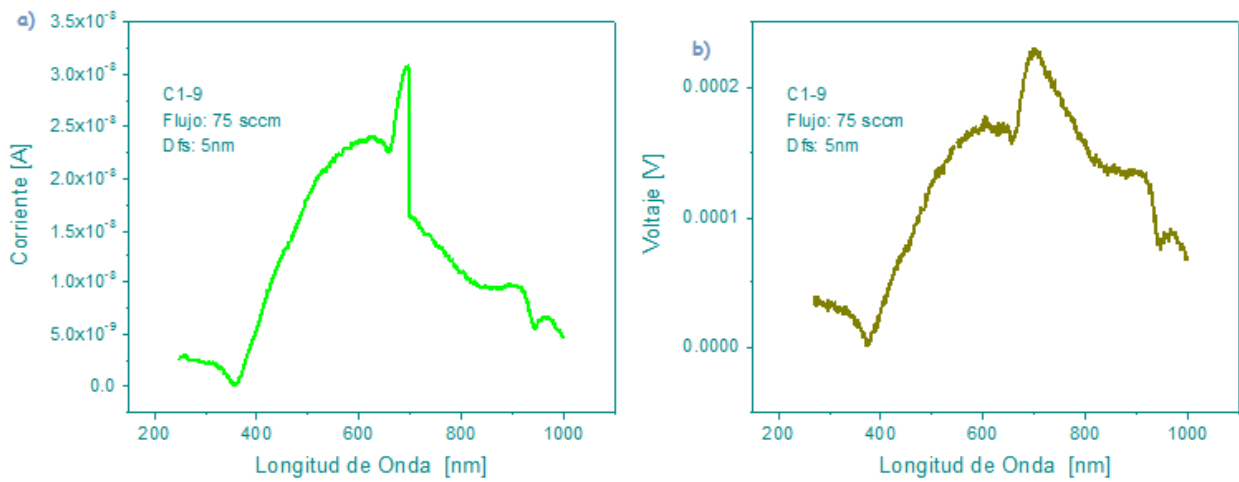
**Figura 4.21** Respuesta eléctrica de la estructura A3-16 al incidir luz con un barrido de longitud de onda de 250nm a 1000nm.



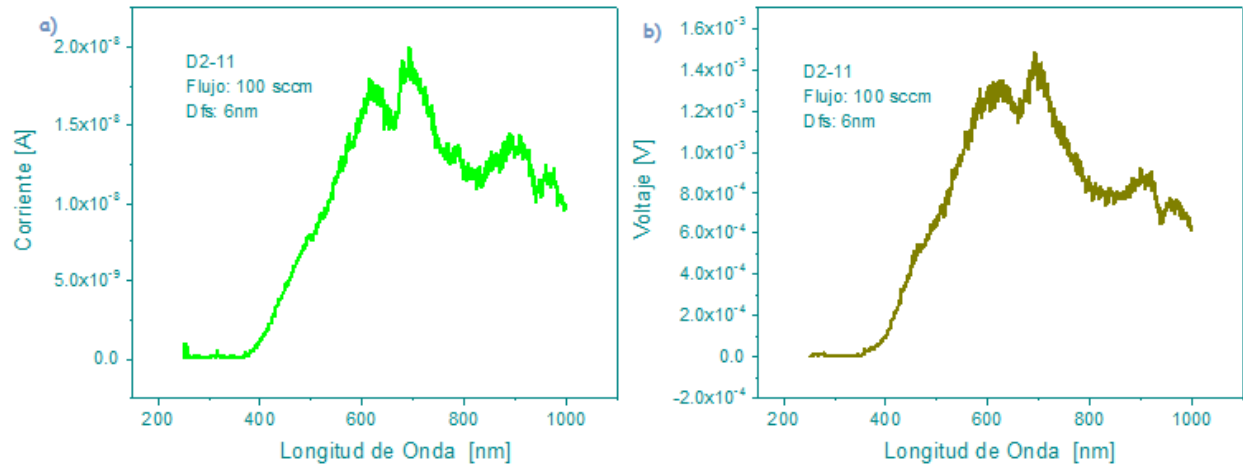
**Figura 4.22** Respuesta eléctrica de la estructura A4-15 al incidir luz con un barrido de longitud de onda de 250nm a 1000nm.



**Figura 4.23** Respuesta eléctrica de la estructura B3–11 al incidir luz con un barrido de longitud de onda de 250nm a 1000nm.

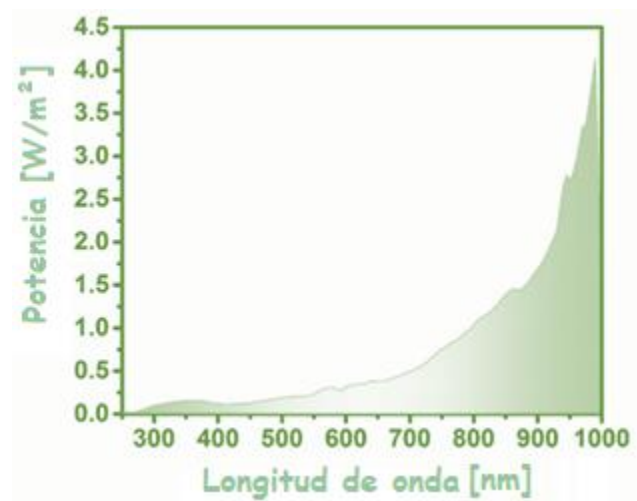


**Figura 4.24** Respuesta eléctrica de la estructura C1–9 al incidir luz con un barrido de longitud de onda de 250nm a 1000nm.



**Figura 4.25** Respuesta eléctrica de la estructura D2–11 al incidir luz con un barrido de longitud de onda de 250nm a 1000nm.

Estas mediciones fueron realizadas con un monocromador CS260 UV-Vis Cornerstone Oriel, fue necesario conocer la potencia de la luz incidente a la estructura, esta potencia óptica se obtuvo con un espectroradiómetro KILT-0950. Se muestra la gráfica de la potencia óptica medida para cada longitud de onda del monocromador en la figura 4.26.



**Figura 4.26** Potencia óptica medida de la luz incidente del monocromador CS260 Uv-VIS Cornerstone Oriel.

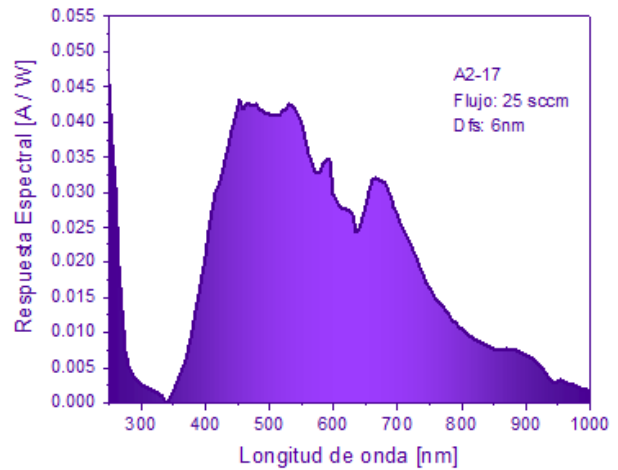
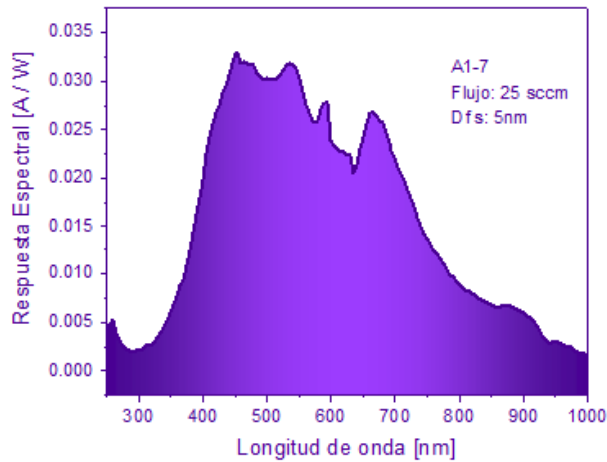
En las figuras 4.19 - 4.25 podemos observar que el espectro de respuesta tanto en corriente como en voltaje presenta la misma tendencia, en la figura 4.26 podemos observar que la potencia de luz que se obtiene del monocromador no es la misma en todas las longitudes de onda, por lo cual una mejor representación de la respuesta de las estructuras a la luz es mediante la respuesta espectral. La respuesta espectral se obtiene al dividir la corriente fotogenerada sobre la potencia incidente tal y como se muestra en la ecuación 4.1 [9].

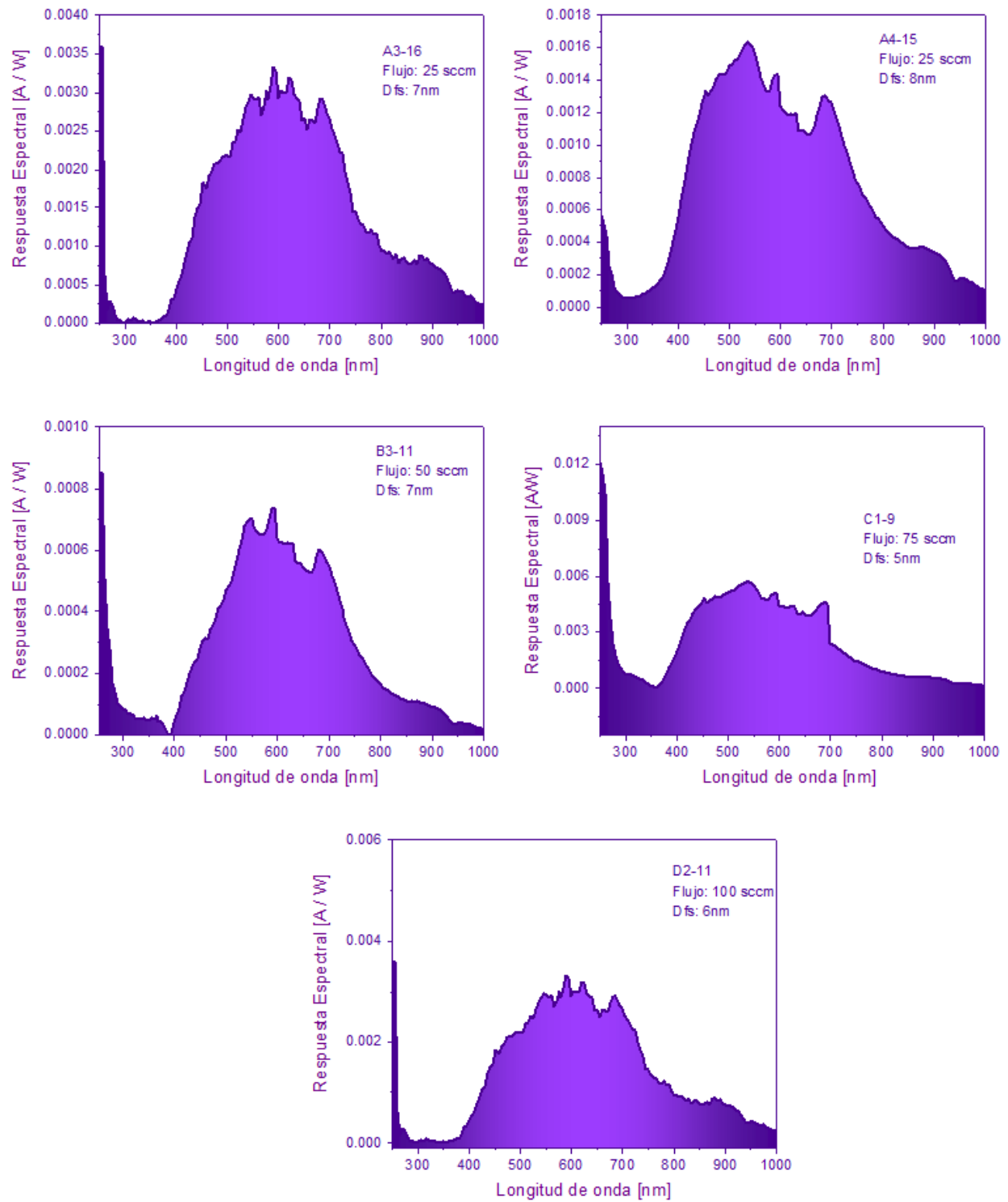
$$\text{Respuesta espectral } SR = \frac{(I_{ph})(\lambda)}{P_{opt}} \quad (4.1)$$

Donde:

$I_{ph}$  = Corriente fotogenerada por unidad de longitud de onda

$P_{opt}$  = Potencia incidente





**Figura 4.27** Respuesta espectral de las estructuras con TT Au/SiO<sub>x</sub>/Si al incidir luz con longitud de onda que va de los 250 nm a los 1000 nm.

La respuesta espectral para todas las estructuras en general presenta variaciones en cuanto a intensidad de respuesta, sin embargo, la forma de las curvas es muy similar, es decir se presenta una banda ancha que se extiende de los 400 nm a 800 nm y que el punto de mayor respuesta espectral se encuentra alrededor de los 450 nm para las estructuras A1 y A2, para las estructuras A3, B3 y D2 el punto de mayor respuesta espectral se encuentra en 600 nm, mientras que para las estructuras C1 y A4 se encuentra alrededor de los 550 nm. También se observa en las estructuras mostradas una alta respuesta espectral en la región UV, este tipo de respuesta era lo que se esperaba dados los reportes que existen de este tipo de material donde se sabe presenta una alta absorción en la región UV del espectro [10], sin embargo en algunas estructuras como las estructuras A1 y A4, es decir las depositadas a un flujo de 25 sccm con distancias fuente sustrato de 5 y 8 mm respectivamente es mayor la respuesta en la región visible del espectro, al observar que además estas películas presentan la mayor fotoluminiscencia de todas las muestras podríamos suponer que posiblemente se esté llevando a cabo un proceso de down conversion, además de que las estructuras A fueron las que obtuvieron una mejor respuesta fotoeléctrica en general.

Si se relacionan las repuestas con valores del band gap óptico que se muestran en el capítulo 3 del presente trabajo, cuyos valores van de los 2.2 eV a los 2.9 eV y los valores máximos obtenidos de respuesta espectral, observamos que la principal contribución a la respuesta en las estructuras A1, A2 y B3 es debida a transiciones banda a banda pues el punto máximo de respuesta corresponde a su valor de banda prohibida, la respuesta máxima de las demás estructuras no corresponde a su valor de banda prohibida sino que corresponde a transiciones asociadas a las energías localizadas en la colas de las bandas (energía de Urbach), la respuesta de 800 nm en adelante corresponde a las transiciones debidas a defectos que introducen estados energéticos localizados entre las bandas esto se reportó en un trabajo realizado anteriormente [11].

En la Tabla 4.2 se muestran los valores de corriente de corto circuito y de voltaje de circuito abierto, obtenida de las mediciones I-T y V-T, estas respuestas corresponden a las obtenidas al incidir luz blanca.

**Tabla 4.2** Valores de Corriente de corto circuito (ICC) y Voltaje de circuito abierto (VOC), obtenidos con luz blanca.

Dispositivo	Luz blanca	
	Corriente de corto circuito [A]	Voltaje de circuito abierto [V]
<b>A1-7</b>	3.25E-6	0.196
<b>A2-17</b>	9.62E-6	0.080
<b>A3-16</b>	3.04E-6	0.269
<b>A4-15</b>	1.67E-6	0.351
<b>B3-11</b>	2.57E-6	0.206
<b>C1-9</b>	4.06E-6	0.196
<b>D2-11</b>	5.71E-7	1.84E-4

En la tabla se puede observar que la estructura con una corriente más baja corresponde a la depositada a un mayor flujo es decir la estructura D2, mientras que las estructuras B3 y C1 presentan una respuesta comparable a las obtenidas con las estructuras depositadas a un flujo de 25 sccm. Hablando específicamente de las estructuras con la película SiO<sub>x</sub> A, la estructura con una respuesta mayor en Icc es la A2 sin embargo es la que presenta un menor Voc, mientras que la estructura A4 cuenta con un mayor Voc pero también tiene la menor Icc, con lo que se observa un compromiso que es común en los dispositivos fotovoltaicos, donde lo que se busca es obtener la mayor Icc y Voc posibles.

Para continuar con el análisis de las estructuras realizadas se procede con el cálculo de las eficiencias cuánticas. La eficiencia cuántica externa e interna como ya se había mencionado en el capítulo 1, nos indican la cantidad de portadores generado acorde a la cantidad de fotones incididos, en el caso de la eficiencia cuántica externa no se desprecian efectos de pérdida como la reflexión de la luz debida al contacto y la película, en cambio en la eficiencia cuántica interna se toma en cuenta la cantidad de fotones efectivo que llega al material.

Para el cálculo de la eficiencia cuántica externa se utiliza la siguiente ecuación 4.2 [9].

$$\text{Eficiencia cuántica externa } EQE = \frac{\phi \text{ electrones}}{\phi \text{ fotones}} = SR \frac{hc}{\lambda q} \quad (4.2)$$

Donde:

$SR = \text{Respuesta espectral}$

$\phi \text{ electrones} = \text{flujo de electrones}$

$\phi \text{ fotones} = \text{flujo de fotones}$

$\lambda = \text{longitud de onda}$

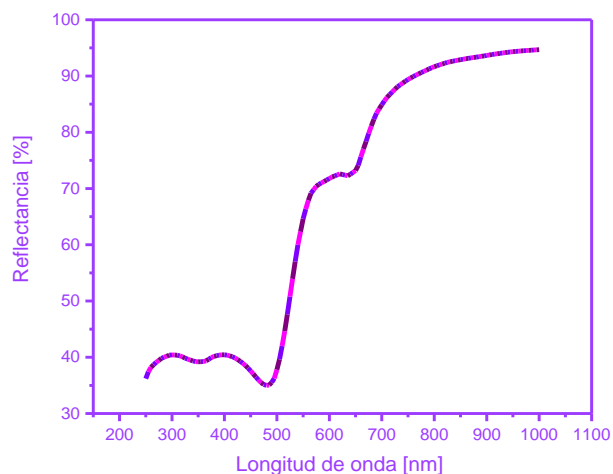
Para el cálculo de la eficiencia cuántica interna se utiliza la siguiente ecuación [9]:

$$\text{Eficiencia cuántica interna } EQI = \frac{EQE}{1 - R} \quad (4.3)$$

Donde:

$R = \text{Reflectancia difusa}$

Para los cálculos de EQI se tomó en cuenta la reflectancia del contacto utilizado (Au).



**Figura 4.28** Reflectancia obtenida para los contactos utilizados de oro.

Como se puede apreciar en la figura 4.28 la reflectancia del oro es bastante alta, especialmente para las longitudes de onda superiores a 500 nm que es justamente donde se tiene una buena respuesta espectral, por lo que es necesario conocer la eficiencia cuántica interna, lo que nos indicaría realmente cuantos de los fotones que efectivamente están llegando al material están siendo aprovechados.

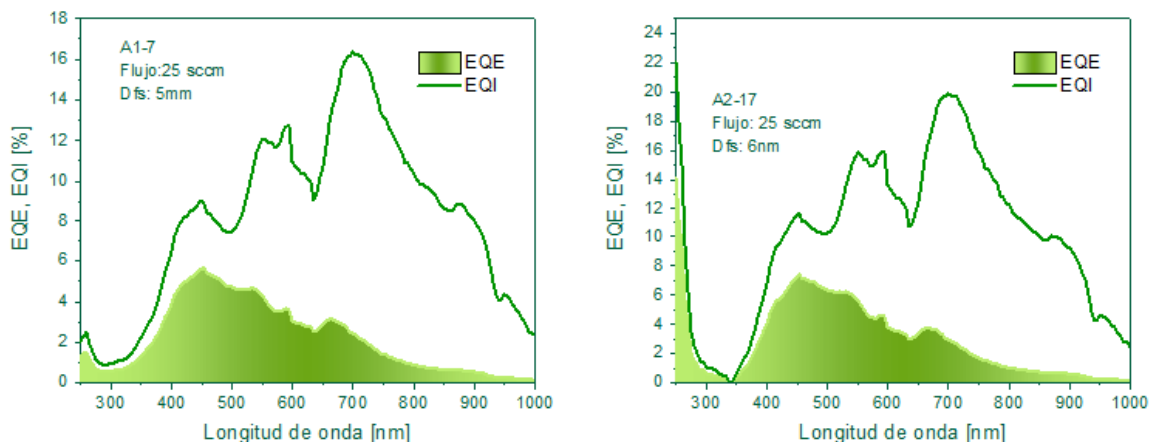
En la figura 4.29 se muestran las eficiencias cuánticas externas e internas para las estructuras, en estas curvas podemos observar que la eficiencia cuántica interna mayor es cercana al 20% sin embargo en la mayoría de las estructuras podemos observar que la EQI se encuentra en el rango que va de 0.45 a 3.5 %, mientras que su eficiencia cuántica externa tiene un valor aproximado a 7%, en el resto de muestras se observa que la EQE está entre 0.1 y 0.8 %.

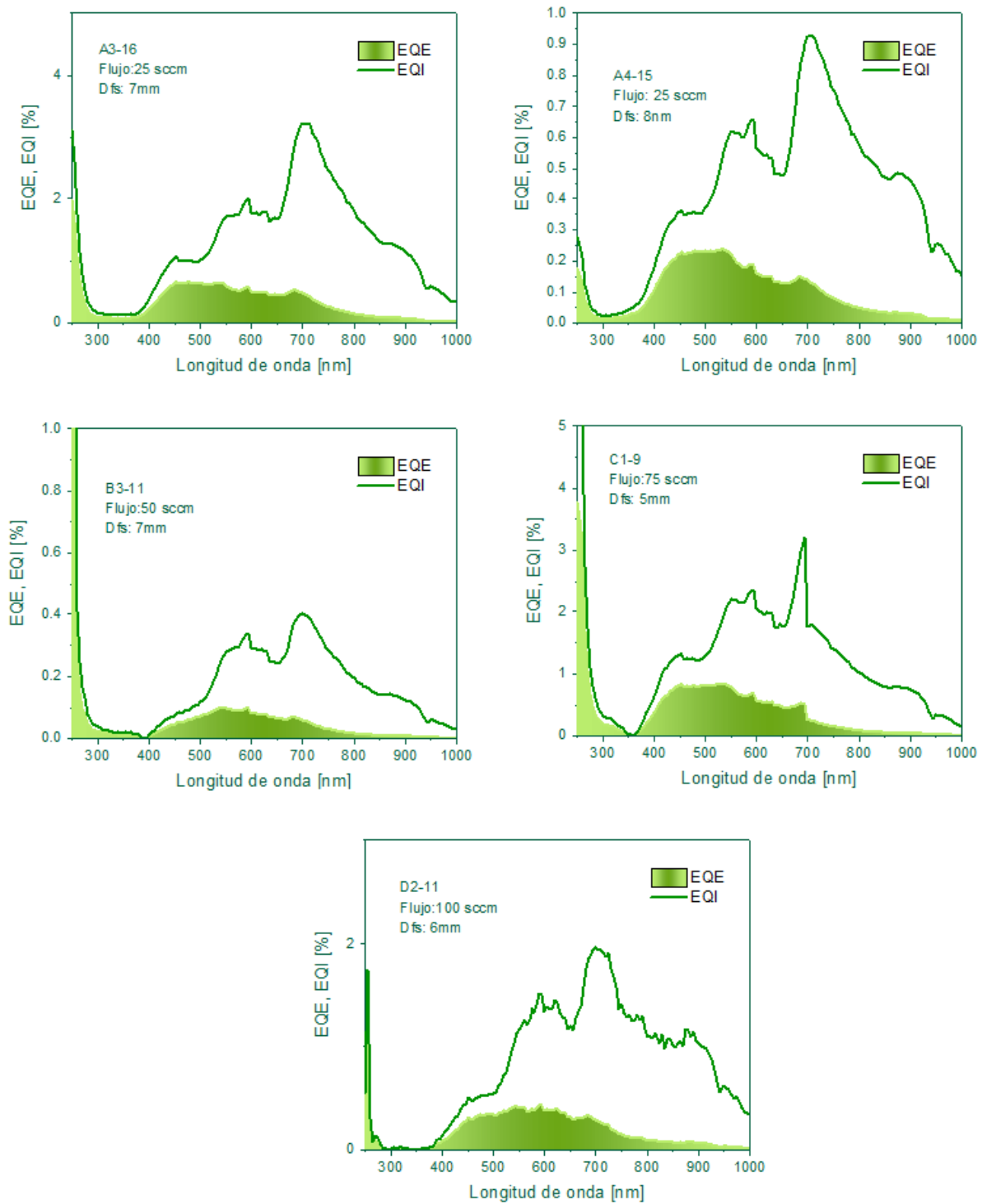
La estructura con una mayor eficiencia cuántica (EQ) es la estructura A2, seguida de la estructura A1, en general las estructuras con flujo de 25 sccm tienen mayores EQ, comparando las eficiencias cuánticas internas con las externas se puede apreciar cómo la reflectancia del oro afecta dramáticamente la respuesta fotoeléctrica, pues las EQE apenas presentan respuesta arriba de los 600 nm, mientras que en las EQI esta región es la de mayor respuesta.

Al observar que la mayor EQ se encuentra para energías menores que las de la banda prohibida, se puede pensar que en las respuestas obtenidas están involucrados una gran cantidad de defectos en la red estructural, así como energías de Urbach, también podría deberse este resultado a la formación de nanoestructuras, ya sean nanocristales o nanoclusters de silicio ya que su obtención ha sido ampliamente reportada para las películas  $\text{SiO}_x$  que son sometidas a un

tratamiento térmico por arriba de los 1000°C, también pueden estar involucrados fenómenos como el down conversion que se mencionó anteriormente, aunque este efecto se puede ver reducido por la reflectancia del oro se puede apreciar también que es justamente en la región de alta energía de la luz donde la reflectancia es menor comparada con la luz a menores energías donde la reflectancia aumenta sustancialmente, por lo que la respuesta a la luz puede ser una contribución de varios mecanismos.

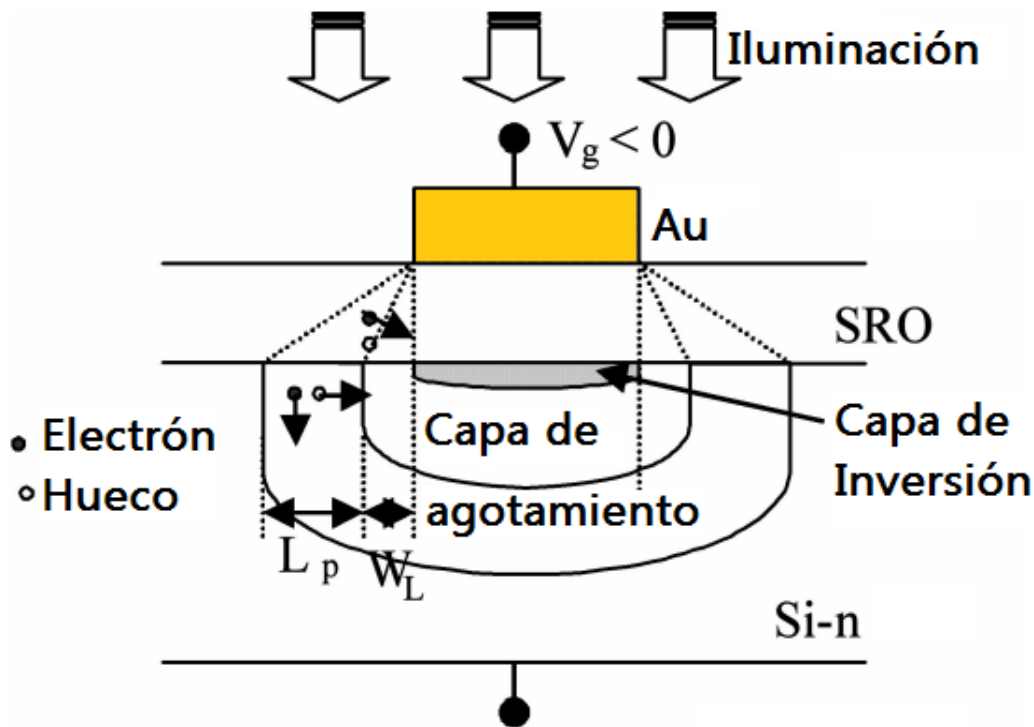
Al tratar de relacionar estos resultados con los resultados ópticos obtenidos como el coeficiente de absorción no se encuentra una tendencia clara entre ellos, en el caso de las mediciones FTIR se observa lo que es bien reportado en este material respecto a la reestructuración que sufre la red al aplicarse tratamiento térmico donde se induce una separación de fases y la estequiometría tiende a la del SiO<sub>2</sub>. Cuando se analizan las mediciones eléctricas realizadas si se aprecia un cambio en el comportamiento eléctrico que difiere de las otras curvas para la estructura que tiene una mayor EQ y es que en esta curva se observa que el comportamiento eléctrico es más parecido al de una barrera schottky que el de una estructura MOS pues la conducción en polarización positiva y negativa son casi iguales. Este comportamiento podría sugerir lo reportado por otros autores respecto a la formación de una unión p-n inducida [12,13] donde establecen que es posible crear una unión p-n inducida que permita el flujo de fotocorriente dado que el material SiO<sub>x</sub> con una razón estequiométrica específica tiene una conductividad suficiente [14]. En el caso de esta investigación sugerimos que lo que ocurre es que la fotocorriente se debe a la generación de portadores fotogenerados en la película de SiO<sub>x</sub> y también en la zona de agotamiento formada en el sustrato de silicio, dando origen a una unión pn inducida. Debido a la alta densidad de nanopartículas de silicio y defectos en la película de SiO<sub>x</sub>, se crean caminos conductivos por los cuales se pueden mover los portadores fotogenerados, permitiendo un incremento en la corriente.





**Figura 4.29** Eficiencia cuántica externa e interna de las estructuras con TT Au/ SiO<sub>x</sub> /Si.

A continuación se explicara como es que se presenta la generación de fotocorriente en un contacto tan reflectivo como el oro, hay tres posibles zonas donde la luz incidente puede producir portadores fotogenerados: La región lateral de la zona de agotamiento ( $W_L$ ), la región que rodea a la capa de agotamiento, donde los huecos fotogenerados se pueden difundir en la capa de agotamiento ( $L_p$ ) y la película de  $\text{SiO}_x$  alrededor del contacto de oro [15], como se muestra en la figura 5.0.



**Figura 5** Vista esquemática de las zonas de generación de portadores fotogenerados [15].

Para corroborar que se induce una unión PN, se observa la figura 4.9, donde la corriente mínima no se encuentra posicionada en 0 V, este fenómeno se puede explicar por los defectos presentes en la película de  $\text{SiO}_x$ , bajo el campo eléctrico aplicado, los electrones y huecos se mueven hacia los contactos metálicos, donde se acumulan. A continuación, se forma un campo eléctrico interconstruido que se opone al campo eléctrico externo, debido a esto, es razonable que se necesite un voltaje adicional para compensar el campo eléctrico interconstruido [16], el cual es compensado al aplicar un campo eléctrico externo, es decir al barrido de voltaje de la medición I-V.

## Bibliografía

- [1] Yao, J., Sun, Z., Zhong, L., Natelson, D., & Tour, J. M. (2010). Resistive switches and memories from silicon oxide. *Nano letters*, 10(10), 4105-4110.
- [2] Mehonic, A., Cuffe, S., Wojdak, M., Hudziak, S., Jambois, O., Labbé, C., & Kenyon, A. J. (2012). Resistive switching in silicon suboxide films. *Journal of Applied Physics*, 111(7), 074507.
- [3] Mehonic, A., Buckwell, M., Montesi, L., Garnett, L., Hudziak, S., Fearn, S., & Kenyon, A. J. (2015). Structural changes and conductance thresholds in metal-free intrinsic SiO<sub>x</sub> resistive random access memory. *Journal of Applied Physics*, 117(12), 124505.
- [4] Chang, Y. F., Fowler, B., Chen, Y. C., Chen, Y. T., Wang, Y., Xue, F., & Lee, J. C. (2014). Intrinsic SiO<sub>x</sub>-based unipolar resistive switching memory. I. Oxide stoichiometry effects on reversible switching and program window optimization. *Journal of Applied Physics*, 116(4), 043708.
- [5] Chang, Y. F., Fowler, B., Chen, Y. C., Chen, Y. T., Wang, Y., Xue, F., & Lee, J. C. (2014). Intrinsic SiO<sub>x</sub>-based unipolar resistive switching memory. II. Thermal effects on charge transport and characterization of multilevel programming. *Journal of Applied Physics*, 116(4), 043709.
- [6] Wang, Y., Qian, X., Chen, K., Fang, Z., Li, W., & Xu, J. (2013). Resistive switching mechanism in silicon highly rich SiO<sub>x</sub> ( $x < 0.75$ ) films based on silicon dangling bonds percolation model. *Applied Physics Letters*, 102(4), 042103.
- [7] Zhou, F., Chang, Y. F., Fowler, B., Byun, K., & Lee, J. C. (2015). Stabilization of multiple resistance levels by current-sweep in SiO<sub>x</sub>-based resistive switching memory. *Applied Physics Letters*, 106(6), 063508.
- [8] Wang, Y., Chen, K., Qian, X., Fang, Z., Li, W., & Xu, J. (2014). The x dependent two kinds of resistive switching behaviors in SiO<sub>x</sub> films with different x component. *Applied Physics Letters*, 104(1), 012112.
- [9] Busquets Masó, M. (2015). Electro-optical characterization of photovoltaic devices.
- [10] Ojeda-Durán, E., Monfil-Leyva, K., Carrillo-López, J., Benítez-Lara, A., García-Salgado, G., & Luna-López, J. A. (2019). Down-Conversion Effect Created by SiO<sub>x</sub> Films Obtained by HFCVD and Applied over Pn-Junctions. *Silicon*, 11(4), 2087-2093.
- [11] Hernández Simón, Z. J. (2018). Propiedades Fotovoltaicas de Películas SRO depositadas mediante HFCVD en Estructuras ITO/SRO /Si y Au/SRO /Si. (Maestría). Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores.
- [12] Aceves, M., Glaenger, R., Carrillo, J., Malik, A., & Luna, A. (2002). Modeling the Al/Si rich oxide (SRO)/Si structure. *Journal Of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics And Nanometer Structures*, 20(5), 1808.
- [13] Luna López, J., Aceves Mijares, M., Carrillo López, J., Morales Sánchez, A., Martínez Juárez, J., Juárez Diaz, G., & López Torres, M. (2009). A simple Al/SRO /Si Structure with Silicon Nanoparticles as a UV and Vis Photodetector. *Procedia Chemistry*, 1(1), 1171-1174.
- [14] Aceves, M., Carrillo, J., Car Aceves, M., Carrillo, J., Carranza, J., Calleja, W., Rosales, P., & Falcony, C. (1999). Duality MOS PN Junction in the Al/Silicon Rich Oxide/Si Structure as a Radiation Sensor. *Superficies y vacío*, (9), 174-176.
- [15] Yu, Z., & Aceves-Mijares, M. (2005). Study of the conduction properties of silicon-rich oxide under illumination. *Thin Solid Films*, 473(1), 145-150.

[16] Sun, M., Fang, Q., Zhang, Z., Xie, D., Sun, Y., & Xu, J. et al. (2018). All-Inorganic Perovskite Nanowires–InGaZnO Heterojunction for High-Performance Ultraviolet–Visible Photodetectors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(8), 7231-7238.

# Capítulo

# 5

# Conclusiones

## CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

En el presente capítulo se presentan de manera general las conclusiones obtenidas del trabajo realizado.

- Las estructuras con películas con tratamiento térmico presentan el efecto fotovoltaico, por otro lado, las muestras sin tratamiento térmico no presentan este efecto.
- El efecto fotovoltaico se presenta en las estructuras Au/ SiO<sub>x</sub>/Si con una respuesta a la luz blanca bastante marcada en comparación a las otras luces incididas.
- Por medio de los resultados de las mediciones eléctricas se observó que existe una mejora en las fotorepuestas al cambiar los parámetros de depósito (flujo de hidrogeno mayor y distancia fuente sustrato mayor).
- El efecto fotovoltaico o de fotogeneración de corriente y voltaje sin ninguna polarización eléctrica aplicada se obtuvo en las estructuras propuestas con una respuesta a la luz muy marcada en determinados intervalos de longitud de onda, sin embargo, la eficiencia cuántica interna con mejor respuesta en cuanto a la corriente fotogenerada fue alrededor del 20%, la cual podría incrementarse si se utilizaran otro tipo de contactos con un nivel de reflectancia menor.

## Índice de tablas y figuras

<b>CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>12</b>
<i>Figura 1.1</i> Esquema del reactor HFCVD durante el proceso de depósito de las películas de SiO <sub>x</sub> .....	14
<i>Figura 1.2</i> Razón estequiométrica reportada acorde a la localización del pico de estiramiento.....	16
<i>Figura 1.3</i> Esquema del proceso de luminiscencia.....	17
<i>Figura 1.4</i> Esquema de un capacitor MOS.....	19
<i>Figura 1.5</i> Diagrama de bandas de un capacitor MOS en acumulación.....	20
<i>Figura 1.6</i> Diagrama de bandas de un capacitor MOS en agotamiento.....	21
<i>Figura 1.7</i> Diagrama de bandas de un capacitor MOS en inversión.....	21
<i>Figura 1.8</i> Curva I-V característica de celdas fotovoltaicas de unión p-n y su comportamiento.....	23
<b>CAPÍTULO 2: PROCESO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>28</b>
<i>Tabla 2.1</i> Etiquetado de las películas de SiO <sub>x</sub> .....	29
<i>Figura 2.2</i> Equipo utilizado para el depósito de contactos.....	32
<i>Figura 2.3</i> Geometría de los contactos utilizados.....	33
<b>CAPÍTULO 3: PROCESO EXPERIMENTAL RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS CARACTERIZACIONES REALIZADAS A LAS PELÍCULAS SiO<sub>x</sub>.....</b>	<b>36</b>
<i>Tabla 3.1</i> Espesor (nm) de las películas SiO <sub>x</sub> depositadas sobre silicio sin tratamiento térmico.....	36
<i>Tabla 3.2</i> Espesor (nm) de las películas SiO <sub>x</sub> depositadas sobre silicio con tratamiento térmico.....	37
<i>Figura 3.4</i> Espectros de Transmitancia UV-Vis de las películas de SiO <sub>x</sub> depositadas en el sistema HFCVD.....	38
<i>Figura 3.5</i> Coeficientes de absorción y profundidad de penetración para las películas de SiO <sub>x</sub> depositadas en el sistema HFCVD.....	39
<i>Figura 3.6</i> Bandas prohibidas obtenidas mediante la técnica de Grafica de Tauc para las películas de SiO <sub>x</sub> depositadas en el sistema HFCVD.....	39
<i>Tabla 3.3</i> Valores de energía [eV] de bandas prohibidas ópticas de las películas de SiO <sub>x</sub> sin tratamiento térmico.....	40
<i>Tabla 3.4</i> Valores de energía [eV] de bandas prohibidas ópticas de las películas de SiO <sub>x</sub> con tratamiento térmico.....	40
<i>Tabla 3.5</i> Clasificación de las películas de SiO <sub>x</sub> depositadas sobre silicio con y sin tratamiento térmico.....	41
<i>Figura 3.7</i> Espectros de fotoluminiscencia de las películas de SiO <sub>x</sub> sin TT y con TT depositadas sobre silicio.....	42
<i>Tabla 3.6</i> Mecanismos de emisión asociados al SiO <sub>x</sub> .....	43
<i>Figura 3.8</i> Deconvolución de los espectros de FL de las películas de SiO <sub>x</sub> sin TT y con TT depositadas sobre silicio.....	44
<i>Tabla 3.7</i> Tipos de defectos ligados a la posición del pico de FL de las películas de SiO <sub>x</sub> sin TT depositadas sobre silicio.....	45
<i>Tabla 3.8</i> Tipos de defectos ligados a la posición del pico de FL de las películas de SiO <sub>x</sub> con TT depositadas sobre silicio.....	46

**Figura 3.9** Espectros de FTIR de las películas simples de SiO<sub>x</sub> sin TT y con TT depositadas en el sistema HFCVD. ...47

**Tabla 3.9** Modos vibracionales obtenidos mediante los espectros de FTIR. ....49

**CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LAS CARACTERIZACIONES ELÉCTRICAS REALIZADAS A LAS ESTRUCTURAS MOS ..... 53**

**Figura 4.1** Esquema utilizado de las conexiones eléctricas para la caracterización de las estructuras Au/SiO<sub>x</sub>/Si. ....54

**Figura 4.2** Esquema de numeración de dispositivos .....54

**Figura 4.3** Curvas I-V de la muestra A1 a) con TT y b) sin TT. ....55

**Figura 4.5** Curvas I-V estructura A1 - 7 .....57

**Figura 4.6** Curvas I-V estructura A2 – 17.....58

**Figura 4.7** Curvas I-V estructura A3 – 16.....59

**Figura 4.8** Curvas I-V estructura A4 – 15.....60

**Figura 4.9** Curvas I-V estructura B3 – 11.....61

**Figura 4.10** Curvas I-V estructura C1 – 9.....62

**Figura 4.11** Curvas I-V estructura D2 – 11. ....63

**Figura 4.12** Curvas I-T y VT de la estructura A1 – 7. ....65

**Figura 4.13** Curvas I-T y VT de la estructura A2 – 17. ....65

**Figura 4.14** Curvas I-T y VT de la estructura A3 – 16. ....66

**Figura 4.15** Curvas I-T y VT de la estructura A4 – 15. ....66

**Figura 4.16** Curvas I-T y VT de la estructura B3 – 11.....67

**Figura 4.17** Curvas I-T y VT de la estructura C1 – 9.....67

**Figura 4.18** Curvas I-T y VT de la estructura D2 – 11. ....68

**Figura 4.19** Respuesta eléctrica de la estructura A1–7 al incidir luz con un barrido de longitud de onda de 250nm a 1000nm. ....69

**Figura 4.20** Respuesta eléctrica de la estructura A2–17 al incidir luz con un barrido de longitud de onda de 250nm a 1000nm. ....69

**Figura 4.21** Respuesta eléctrica de la estructura A3–16 al incidir luz con un barrido de longitud de onda de 250nm a 1000nm. ....70

**Figura 4.22** Respuesta eléctrica de la estructura A4–15 al incidir luz con un barrido de longitud de onda de 250nm a 1000nm. ....70

**Figura 4.23** Respuesta eléctrica de la estructura B3–11 al incidir luz con un barrido de longitud de onda de 250nm a 1000nm. ....71

**Figura 4.24** Respuesta eléctrica de la estructura C1–9 al incidir luz con un barrido de longitud de onda de 250nm a 1000nm. ....71

**Figura 4.25** Respuesta eléctrica de la estructura D2–11 al incidir luz con un barrido de longitud de onda de 250nm a 1000nm. ....72

**Figura 4.26** Potencia óptica medida de la luz incidente del monocromador CS260 Uv-VIS Cornerstone Oriel. ....72

<b>Figura 4.27</b> Respuesta espectral de las estructuras con TT Au/ SiO <sub>x</sub> /Si al incidir luz con longitud de onda que va de los 250 nm a los 1000 nm. ....	74
<b>Tabla 4.2</b> Valores de Corriente de corto circuito (ICC) y Voltaje de circuito abierto (VOC), obtenidos con luz blanca. ....	76
<b>Figura 4.28</b> Reflectancia obtenida para los contactos utilizados de oro. ....	78
<b>Figura 4.29</b> Eficiencia cuántica externa e interna de las estructuras con TT Au/ SiO <sub>x</sub> /Si. ....	80
<b>Figura 5</b> Vista esquemática de las zonas de generación de portadores fotogenerados. ....	81