Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias de la Electrónica

Licenciatura en Ingeniería en Mecatrónica

Depósito y caracterización de películas de a-SiC:H para su posible aplicación en celdas solares

TEMA DE TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

LICENCIADO EN INGENIERÍA EN MECATRÓNICA

PRESENTA:

JOSÉ ADÁN LECONA UGALDE

ASESORES:

DR. ISRAEL VIVALDO DE LA CRUZ

DR. ROBERTO CARLOS AMBROSIO LÁZARO

Agosto 2018

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mis padres por los valores que me han inculcado, por el esfuerzo realizado para darme las mejores herramientas para la vida, por su apoyo incondicional y por el amor que siempre me han brindado.

Adán Lecona García † *y* ***Josefa Ugalde García***

A mis hermanos y toda mi familia, ya que siempre han estado a mi lado para alentarme y motivarme a ser mejor cada día, por enseñarme cada día lo valiosa y hermosa que es la familia, dedico este trabajo a ustedes por darme lo mejor de cada uno y compartir conmigo su conocimiento.

Ada, Alan y todos los integrantes de las familias Ugalde y Lecona que participan en mi vida día a día.

A mis amigos por su apoyo incondicional, sugerencias, comentarios y por su valiosa amistad.

Jordi, Victor, Rodolfo

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores:

Dr. Israel Vivaldo de la Cruz

Dr. Roberto Carlos Ambrosio Lázaro

A mi jurado:

Dr. Javier Flores Méndez

Dr. Luis Abraham Sánchez Gaspariano

Dra. Nallely Téllez Méndez

Al ***Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica*** *(INAOE) por todo el apoyo prestado para la realización de este trabajo.*

Al proyecto PRODEP 511-6/17-8017 por su apoyo para la realización de este trabajo.

Resumen

Es cierto que la generación de energía eléctrica por medios renovables se presenta con frecuencia hoy en día, una de las formas con mayor protagonismo es la generación de electricidad a través de dispositivos fotovoltaicos. La conversión directa de energía mediante dispositivos fotovoltaicos produce energía suficiente, sin embargo, no utiliza todo el espectro solar, es por eso que se busca la implementación de recubrimientos con coeficientes de alta absorción que ayuden a utilizar una mayor parte del espectro solar. El carburo de silicio amorfo hidrogenado (a-SiC:H) puede ayudar al aprovechamiento de más fotones mediante su aplicación como capa delgada sobre celdas solares. El efecto Photon Down-Shifting es una propiedad estudiada en el a-SiC:H, ya que permite la conversión de fotones de longitud de onda corta (alta energía) en fotones de longitud de onda mayor (baja energía). En este trabajo se presenta una serie de muestras depositadas mediante RF-PECVD con diferentes flujos de silano y diferentes potencias, se depositaron a 150 °C con una frecuencia de 13.56 MHz. El depósito de las muestras se hizo para determinar las características óptimas para la creación de una película altamente fotoluminiscente. Las características de las películas se dictaminaron mediante técnicas caracterización como FTIR, Fotoluminiscencia y EDS. La película con mayor fotoluminiscencia fue la muestra depositada con 15 W y 6 sccm de flujo de silano, esta muestra obtuvo una fotoluminiscencia de $5.25x10^4$ U.A, se presenta un alto contenido de enlaces de Si-C y una baja concentración de enlaces Si-O y Si-CH_2, El porcentaje de silicio en la muestra es bajo así como el de Oxigeno, mientras que el porcentaje de carbono es el mayor en comparación con las demás películas.

Abstract

Certainly, the generation of electrical energy by renewable means is frequently today, one of the most important ways to obtain electricity is by photovoltaic devices. The direct conversion of energy through photovoltaic devices produces sufficient energy; however, it does not use the entire solar spectrum, is why we can implement coatings with high absorption coefficients that allow using a greater part of the solar spectrum. Hydrogenated amorphous silicon carbide (a-SiC:H) can help to use a greater number of photons if it is implemented as a thin layer on solar cells. The Photon Down-Shifting effect is a property studied in the a-SiC:H since it allows the conversion of photons of short wavelength (high energy) into photons with greater wavelength (low energy). In this work, a series of samples was deposited by RF-PECVD with different silane flows and different potencies, they were deposited at 150 ° C with a frequency of 13.56 MHz, the deposit of the different samples was made to determine the optimum characteristics for the creation of a a-SIC:H highly photoluminescent film. The characteristics of the films were determined by characterization techniques such as FTIR, Photoluminescence and EDS. The film with the highest photoluminescence was the sample deposited with 15 W and 6 sccm of silane flow, this sample obtained a photoluminescence of $5.25x10^4$ A.U. There is a high content of Si-C bonds and a low concentration of Si-O and Si-CH_2 bonds. The percentage of Silicon in the sample is low as well as the Oxygen, while the percentage of Carbon is the highest compared to the other films.

Contenido

Capítulo 1 Introducción 1
1.1 Motivación 4
1.2 Antecedentes 5
1.3 Objetivo General 7
1.3.1 Objetivos Específicos 8
Capítulo 2 Carburo de Silicio Amorfo Hidrogenado 9
2.1 Carburo de Silicio. 10
2.2 El Carburo de Silicio Amorfo Hidrogenado y sus propiedades. 11
2.3 Principales usos del a-SiC:H 12
2.4 El a-SiC:H en Electrónica y Celdas Solares 13
2.5 El a-SiC:H en la actualidad 15
Capítulo 3 Técnicas de caracterización y procedimientos experimentales 16
3.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier 16
3.2 Fotoluminiscencia 20
3.3 Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS) 26
3.4 PECVD 30
3.5 Depósito de películas de a-SiC:H 34
Capítulo 4 Resultados y análisis 38
4.1 FTIR 39
4.2 Fotoluminiscencia 50
4.3 EDS 56
4.4 Comparación de técnicas de caracterización 59
Conclusiones 63
Trabajo Futuro 64
Índice de figuras 65
Índice de tablas 66
Bibliografía 66

Capítulo 1
Introducción

De los trabajos del ser humano, los más trascendentales son aquellos que repercuten favorablemente en su entorno, ya sea como beneficio inicial o como enmienda a algún daño o problema ocasionado al entorno. Tomando esta frase como referencia, se busca trascender con la realización de este trabajo impactando en el área de energías renovables, para lograrlo, se busca estudiar y caracterizar películas delgadas de carburo de silicio amorfo hidrogenado (a-SiC:H) que puedan funcionar como recubrimiento en celdas solares para aprovechar una mayor cantidad de luz solar.

La producción de electricidad a través de recursos energéticos renovables, así como la mejora de los métodos para su obtención, son de vital importancia en nuestro tiempo puesto que se trata de ayudar a frenar el cambio climático y a reparar el daño causado por el consumo desmedido y poco concientizado de combustibles fósiles. Conforme el tiempo avanza, el consumo de energía eléctrica se va acrecentando ya que los objetos que se ocupan en la vida cotidiana comienzan a requerir de energía eléctrica para poder realizar sus funciones, esto se debe a que al automatizarlos se busca que realicen sus tareas de manera rápida y simplificada, implicando su dependencia a la electricidad para lograrlo. Sin embargo, el aumento continuo en el consumo de energía eléctrica exige mejorar los métodos de

generación de la misma conforme al incremento en su demanda, adicionalmente, es necesario que estos métodos causen el menor impacto posible al ambiente o que el daño ocasionado al planeta se aminore.

La conversión directa de energía permite que la energía solar sea transformada en energía eléctrica a través de diversos dispositivos conversores, estos dispositivos aprovechan la energía proveniente del sol basándose en principios físicos que actúan según las características de la energía incidente; cuando se adapta cada método de conversión de acuerdo a la energía proveniente del sol es posible aprovechar de mejor manera este gran recurso natural con el que cuenta nuestro planeta. Los dispositivos fotovoltaicos son elementos que permiten la conversión directa de energía utilizando la luz solar para generar energía eléctrica de corriente directa, con lo cual, se crea una forma de suplir los recursos no renovables para satisfacer las necesidades energéticas con un bajo impacto ambiental. Pese a que ya se encuentran en operación los dispositivos fotovoltaicos, aún no logran explotar al máximo el espectro de luz solar a causa de diversos mecanismos de perdida de eficiencia. Es aquí donde este trabajo cobra fuerza para mejorar el aprovechamiento del espectro solar y así mejorar este método de conversión de energía; la aplicación de películas delgadas de compuestos químicos permite aprovechar diferentes fenómenos físicos como lo es la fotoluminiscencia, de tal manera, que al depositar dichas películas sobre los dispositivos fotovoltaicos se logra utilizar de manera más eficiente la luz solar. Existe una gama de materiales que están siendo estudiados debido a sus propiedades ópticas y eléctricas que podrían ayudar a mejorar el aprovechamiento de la energía del sol al implementarse como recubrimientos

auxiliares en la captación del espectro solar; las propiedades de cada uno de los compuestos cambian según la combinación de los materiales a utilizar y pueden ser implementados como materiales de apoyo en diversos dispositivos fotovoltaicos.

Dentro de los materiales que tienen características y propiedades interesantes para poder ser depositado en la superficie de dispositivos fotovoltaicos se encuentra el carburo de silicio amorfo hidrogenado (a-SiC:H), el cual permite mejorar el proceso de obtención de electricidad al convertir los fotones de alta energía, que normalmente se desaprovechan, en fotones de menor energía que se pueden aprovechar en mejor manera para contribuir a la fotocorriente en una celda solar de silicio, a esta conversión de fotones se le conoce como photon down-shifthing y beneficia la conversión directa de energía al aprovechar una mayor cantidad de luz solar, además de que el a-SiC:H posee diversas características físicas que lo hacen un material que ofrece la oportunidad de mejorar la eficiencia de conversión en celdas fotovoltaicas. Para poder aprovechar al máximo este proceso del a-SiC:H se busca incrementar la intensidad de emisión de fotoluminiscencia; para lograr esto, se necesita modificar las propiedades ópticas y estructurales del material. En el presente trabajo se describe el estudio de películas de a-SiC:H depositadas mediante PECVD con silano y metano como gases precursores. Se ocupará la técnica de FTIR y EDS para un estudio estructural de las películas, además de fotoluminiscencia para una caracterización óptica. Se busca obtener las condiciones de depósito óptimas para obtener grandes intensidades de fotoluminiscencia y realizar un análisis de cómo influyen las condiciones de depósito en los mecanismos de emisión.

1.1 Motivación

Shockley y Queisser describieron en 1961 que para calcular el límite máximo teórico de eficiencia de una celda solar de unión p-n se ocupan casos ideales en donde el único mecanismo de recombinación de pares electrón-hueco se da de forma radiativa. Basados en esta investigación obtuvieron que la máxima eficiencia teórica calculada con una banda prohibida no óptima en un dispositivo de silicio cristalino ($E_g = 1.1\ eV$) es del 30% [1]. Hasta 2017 las celdas fotovoltaicas presentan una relativa alta eficiencia, sin embargo, no se ha podido mejorar la eficiencia de las celdas a un bajo costo; se han logrado crear celdas de diferentes materiales (GaAs, InP, CdTe, InGaP) con eficiencias de hasta 46% pero que resultan complicadas de producir en masa debido al costo elevado derivado de los procesos o los mismos materiales necesarios para crear las celdas, es por ello, que comercialmente se ocupan celdas fabricadas a partir silicio cristalino con una eficiencia mucho menor a la máxima eficiencia obtenida en laboratorio; hasta 2017 en laboratorio se ha obtenido una eficiencia máxima de 26.3% en celdas de silicio cristalino [2].

Las principales pérdidas de eficiencia en una celda fotovoltaica se deben a problemas de recombinación en el volumen, recombinación en la superficie, además de pérdida de energía por termalización superficial, entre otros; todo esto hace que muchos fotones de alta energía que inciden en la superficie del dispositivo se desperdicien de diferentes maneras. Una forma de mejorar el aprovechamiento de los fotones incidentes es evitando problemas en la superficie del dispositivo fotovoltaico, para ello, es posible implementar películas delgadas de materiales que

beneficien el aprovechamiento de los fotones con longitudes de onda corta que impactan en la superficie de la celda.

Como se mencionó anteriormente, un material que podría ayudar en esta área es el carburo de silicio amorfo hidrogenado (a-SiC:H) debido a que este material funciona como un intercambiador superficial de fotones, puesto que permite captar fotones de alta energía (longitud de onda corta) en la superficie del material y mediante el proceso photon down-shifthing los convierte en fotones de baja energía (longitud de onda mayor) los cuales pueden ser aprovechados por el volumen de silicio cristalino, al lograr esta conversión de fotones es posible que la celda fotovoltaica aproveche más luz solar e indirectamente se estarían atacando problemas en la superficie de la celda, ya que los fotones de alta energía, llegarían como fotones de baja energía al volumen de silicio, reduciendo la termalización y recombinación superficial además de crear un incremento en la cantidad de fotones aprovechados por el volumen de silicio.

1.2 Antecedentes

Dentro de las opciones para mejorar la eficiencia de celdas solares basadas en silicio cristalino de tercera generación se encuentra el uso de películas delgadas con un coeficiente de absorción elevado para aprovechar una mayor cantidad de luz solar [3]. Las películas delgadas de a-SiC:H son fotoluminiscentes y pueden ser depositadas sobre diversos tipos de superficie de manera homogénea, lo cual crea nuevas posibilidades para este material puesto que se puede agregar sin importar

la composición o morfología de la muestra, abriendo paso a futuras aplicaciones tecnológicas y desarrollos en áreas referentes a la emisión de luz. De acuerdo a lo explicado anteriormente y basado en trabajos previos, una película de a-SiC:H funciona como un filtro superficial, debido a que con la ayuda del proceso photon down-shifting, absorbe fotones de alta energía para intercambiarlos por fotones de menor energía para poder ser aprovechados por la celda [4], estas investigaciones previas sirven como precedentes para que este material sea un candidato viable para ser depositado en la superficie de elementos fotovoltaicos. Además, si se explotan las cualidades del a-SiC:H como down-shifting se puede obtener una mayor generación de energía eléctrica sin aumentar significativamente el costo de producción en las celdas.

Para poder aprovechar al máximo el proceso de conversión de fotones en el a-SiC:H es necesario incrementar la intensidad de emisión de fotoluminiscencia en el rango visible; una forma de lograr un incremento en la fotoluminiscencia es mediante la variación de algunas características de las películas de a-SiC:H, se puede lograr un cambio de estas características al modificar la cantidad de impurezas en el material, la cantidad de flujo de gases precursores y la entropía durante el depósito. Para depositar las películas de a-SiC:H se pretende utilizar un reactor de PECVD, en este proceso se coloca el substrato dentro de una cámara de vacío para después hacer pasar un flujo de gases por la cámara de depósito mientras se aplica una descarga eléctrica, obteniendo como producto final una capa sólida y delgada del material, es decir, en este proceso se cuenta con las variables

que podrían permitir la modificación de propiedades de fotoluminiscencia de las muestras de a-SiC:H. [5] [6]

Al hacer variaciones durante el proceso de depósito, se puede lograr crear las modificaciones necesarias en las películas con la finalidad de aumentar la fotoluminiscencia [7]. Según lo analizado hasta el momento y resumiendo las ideas planteadas, el a-SiC:H es un material que puede ser utilizado como capa fotoluminiscente para beneficiar la respuesta espectral. De los efectos de interés se encuentra el photon down-shifting, ya que el a-SiC:H presenta fotoluminiscencia en el rango visible cuando es irradiado con luz ultravioleta, es decir, existe una conversión de fotones del azul o UV a fotones del rango visible, de esta forma se atacan de manera indirecta algunos problemas que se presentan en la superficie de la celda. Acorde con otros trabajos y otros materiales, la implementación de una pequeña película ayuda a los dispositivos fotovoltaicos a aprovechar un rango de fotones más amplio lo cual se refleja en un mejor aprovechamiento de energía, este material en específico permite aprovechar fotones de alta energía (longitud de onda corta) sin modificar la estructura de la celda convencional.

1.3 Objetivo General

Como objetivo principal de este trabajo se encuentra el obtener películas delgadas de a-SiC:H que presenten alta fotoluminiscencia en el rango visible depositadas a baja temperatura por PECVD, determinando que características de depósito son las más favorables para la película.

1.3.1 Objetivos Específicos

- Depósito de películas de a-SiC:H utilizando silano y metano
- Estudio y caracterización de las películas mediante FTIR y EDS.
- Estudio y caracterización de las películas mediante fotoluminiscencia.
- Obtener los parámetros de depósito óptimos para generar películas delgadas de a-SiC:H que presenten alta fotoluminiscencia en el rango visible.

Capítulo 2

Carburo de Silicio Amorfo Hidrogenado

El carburo de silicio amorfo hidrogenado (a-SiC:H) es un material no cristalino, es decir, posee diferentes tipos de enlaces y diferente orden entre ellos, está formado a partir de átomos de silicio y carbono además de presentar impurezas como el hidrogeno entre sus enlaces que le dan características propias a este material. En la actualidad, el a-SiC:H es tecnológicamente importante, ya que mediante una variación controlada de la concentración de los elementos que lo conforman se pueden obtener cualidades específicas para este compuesto químico, lo que le permite ser utilizado en diferentes áreas para aplicaciones diversas.

Dentro de este capítulo se define que es el a-SiC:H, de igual forma se habla sobre su composición e importancia en la actualidad, además de mencionar las cualidades propias de este material y la importancia que tienen dentro de diferentes áreas de la industria y la investigación. Después de mencionar las particularidades del a-SiC:H se abordan las características que son de utilidad para este trabajo y como se pueden modificar.

2.1 Carburo de Silicio.

El carburo de silicio (SiC) es un compuesto que pertenece al grupo IV-IV y presenta principalmente enlaces covalentes (covalente 88 % e iónico 12 %) [8], la estequiometria del SiC depende fuertemente del método y los parámetros de deposición. El SiC es un semiconductor que tiene la propiedad del polimorfismo, a las estructuras polimórficas se les conoce como politipos y se diferencian de acuerdo a la manera en la que se agrupan las capas de átomos de Silicio (Si) y Carbono (C) y se nombran de acuerdo a la periodicidad de éstas. Por ejemplo, el 6H-SiC es una estructura hexagonal con 6 capas de átomos de Si y C antes de que el patrón vuelva a repetirse; existen más de 200 politipos diferentes pero los utilizados comúnmente son los politipos hexagonales 6H, 4H y la cúbica 3C [9]. El SiC, es un material semiconductor versátil que exhibe una serie de propiedades interesantes que incluyen alta dureza mecánica (la cual es superada sólo por el diamante, el nitruro de boro y el carburo de boro), aislamiento eléctrico, estabilidad a altas temperaturas e inercia química; el SiC también es usado como detector de neutrones, rayos beta o gamma, los cuales están basados en el diodo schottky o diodos de unión p-n [8].

Adicionalmente a las estructuras cristalinas en las que se puede encontrar el SiC, existen estructuras amorfas (estructuras no cristalinas) con propiedades similares a las cristalinas en mayor o menor medida. Las propiedades de estas estructuras amorfas pueden ser mejoradas al dopar el material con el fin de reducir los estados localizados presentes en estos sistemas. Las estructuras amorfas del SiC pueden llegar a presentar ciertas ventajas dependiendo de la aplicación para la

cual se desarrolla el tipo de a-SiC. Desde el punto de vista tecnológico, el estudio de sistemas amorfos es ventajoso en vista de que involucra procedimientos de preparación sencillos y de bajo costo. Además, los semiconductores amorfos presentan un comportamiento semejante al de sus contrapartes cristalinas [8].

2.2 El Carburo de Silicio Amorfo Hidrogenado y sus propiedades.

El a-SiC:H es una un material formado a partir de moléculas de silicio y carbono distribuidas de manera irregular por lo cual no forma una estructura cristalina, dentro de sus enlaces además de los átomos de silicio y carbono se encuentran agregados átomos de hidrogeno, también están presentes átomos de impurezas absorbidas del ambiente de depósito o crecimiento del material; en la estructura de este material, la incorporación de hidrógeno sirve para inhibir la formación de enlaces libres además de que sirve para relajar la estructura del material.

Se ha presentado una gran atención al a-SiC:H debido a que tiene excelentes propiedades físicas y químicas, por ejemplo, es térmicamente estable, es térmicamente conductivo, tiene una alta transmitancia óptica (permite un gran paso de luz a través de su estructura), ancho de banda sintonizable, es químicamente inerte, es resistente al desgaste, es resistente a la corrosión, entre otras. Estas y otras propiedades muestran la importancia que tiene el a-SiC:H en la actualidad, puesto que todas estas características han convertido a este material en foco de estudio para diferentes áreas de la industria y la ciencia, buscando nuevas aplicaciones para este material o mejorando las ya existentes.

Las propiedades físicas de a-SiC:H dependen fuertemente de las impurezas agregadas así como de la composición de Si y C en las películas, por lo tanto, dependen de la cantidad de flujo de los gases fundamentales para crear a este compuesto (silano y metano) durante su creación, así como también depende de la técnica de depósito empleada ya que la técnica de depósito determina el tipo y la cantidad de impurezas en el producto final, así como el área a depositar y la homogeneidad del depósito.

2.3 Principales usos del a-SiC:H

El a-SiC:H ha sido objeto de estudio para diferentes campos, buscando siempre explotar todas sus cualidades dependiendo el área de aplicación; se ha implementado principalmente como un material semiconductor amorfo en diversas áreas relacionadas con procesos eléctricos, ópticos y electrónicos, aunque también ha tomado importancia como recubrimiento de partes mecánicas. Gracias a las propiedades antes mencionadas, es que el a-SiC:H cuenta con una variedad de aplicaciones en optoelectrónica, microelectrónica, así también, como revestimiento abrasivo, recubrimiento de protección mecánica, recubrimiento óptico para celdas solares, como base en diodos emisores de luz, como estructura principal de celdas solares o como máscara de litografía de rayos X [5]. El a-SiC:H también es conocido como una importante combinación de vidrio orgánico-inorgánico con resistencia a la humedad y baja sensibilidad a las fracturas inducidas por la humedad, por lo tanto es una gran opción como base de silicio para capas de estructuras expuestas al desgaste.

El a-SiC:H también ha sido un material amorfo de interés fundamental, debido al rango de posibles composiciones que se pueden presentar cuando este material se encuentra en aleación con otros materiales, además de la adaptación asociada a las propiedades pertenecientes a este material [5]. El potencial de esta diversidad de propiedades sintonizables hace que el a-SiC:H sea un material atractivo para diferentes campos de la industria, dicho potencial podría proporcionar importantes mejoras de rendimiento en un universo de aplicaciones industriales futuras. Además, la simplicidad de la síntesis de este material, se logra únicamente variando la concentración de los gases precursores, lo cual ha generado una serie de estudios básicos de dicho material en busca de la combinación apropiada de dichos gases según la aplicación o características deseadas. El a-SiC:H también ha sido explorado en campos biomédicos, optoelectrónicos y circuitos integrados para diversas aplicaciones. Por ejemplo, las películas de a-SiC:H han sido estudiadas para ser utilizadas como materiales de encapsulación hermética para dispositivos de interfaz neural debido a su biocompatibilidad en dispositivos implantables [7].

2.4 El a-SiC:H en Electrónica y Celdas Solares

Los materiales semiconductores con un amplio ancho de banda como por ejemplo el a-SiC:H son de creciente interés por sus potenciales aplicaciones tecnológicas en dispositivos opto-electrónicos y foto-electroquímicos, tales como: sensores ópticos, dispositivos que emiten luz, fotodiodos, celdas solares, circuitos diseñados para operar a altas temperaturas, a altas potencias y a altas frecuencias [10] [11]. Gracias a su descubrimiento y puesta en operación en la electrónica, los dispositivos

creados a base de a-SiC:H han logrado tener un mejor desempeño en sus papeles y una mejor respuesta de los demás componentes en operación con los que interactúan en conjunto, permitiendo una mayor vida de todos los componentes, trabajando sin problema alguno con las exigencias del ambiente en el que se desempeñan. Los dispositivos electrónicos de este tipo (creados a base de materiales con un amplio ancho de banda), logran crear un nuevo campo de estudio en el área de semiconductores, buscando obtener materiales económicos, resistentes y manejables.

El a-SiC:H juega un papel muy importante en el área de energías renovables, principalmente en el ámbito fotovoltaico, su implementación en estas áreas se debe a sus propiedades que benefician el desempeño de dispositivos que interactúan con el exterior y que actúan de manera positiva ante la exposición al sol, siguiendo estas premisas se han creado diferentes campos de estudio para desarrollar celdas más resistentes a partir de dicho material o películas que permiten aprovechan fenómenos físicos como la fotoluminiscencia que presenta el SiC cristalino y que se ve incrementado notablemente en SiC amorfo. [12]

Como ya se mencionó, el a-SiC:H presenta cualidades que lo hacen un material idóneo para aplicaciones en electrónica o dispositivos fotovoltaicos, por ejemplo, el ancho de banda óptico propio del a-SiC:H permite que actúe como una capa de entrada en la superficie de dispositivos de conversión directa de energía a base de silicio cristalino mientras que proporciona pasivación para los mismos, esta aplicación se crea buscando dispositivos de alta eficiencia de conversión [5], además, el a-SiC:H ha sido estudiado y tiene potencial para ser utilizado en una serie de aplicaciones en diversos tipos de celdas solares, como por ejemplo:

1. Homojunción de celdas solares de SiC cristalino
    a. Capa de pasivación de la superficie frontal y posterior.
2. Amorfo - celdas solares de heterounión de silicio cristalino
    a. Capa de pasivación de la superficie frontal y posterior.
    b. Capa de emisor pasivo
3. Celdas solares PIN de silicio amorfo
    a. Capa P-entrada (emisor) [7].

2.5 El a-SiC:H en la actualidad

Como se ha descrito, el a-SiC:H posee una variedad tan grande de propiedades que día a día se crean campos de estudio en busca de mejoras en sus procesos de fabricación. Haciendo un resumen de su impacto en diferentes áreas en la actualidad, tenemos que en el área de energía solar, ha servido como base para crear diferentes celdas solares o como material de apoyo para las mismas; en la industria se ocupa para aplicaciones mecánicas, tales como la fabricación de partes para automóviles, cerámicas de alta resistencia contra impactos balísticos, su uso más común es como abrasivo para máquinas de corte, lijas y como recubrimiento de herramentales de corte o perforado. Además, el a-SiC:H es ocupado por las ópticas de telescopios espaciales debido a su resistencia a la tensión, su resistencia al choque térmico, su bajo peso y pulido de alta calidad. Dentro del área de la electrónica, es utilizado en la fabricación de componentes de electrónica de potencia, además es utilizado en diferentes componentes de microelectrónica debido a su ancho de banda sintonizable.

Capítulo 3

Técnicas de caracterización y procedimientos experimentales

En este apartado, se describe la teoría que precede al trabajo presentado, comenzando por las técnicas de caracterización utilizadas para el desarrollo del estudio de las muestras, describiendo las bases que se utilizan en cada técnica y mostrando cuales son los beneficios de implementarlas en el estudio de las películas de a-SiC:H. Seguido a este primer paso, se describe el método de depósito utilizado (PECVD), hablando de sus beneficios y ciertas ventajas ante algunos métodos de depósito. Finalmente se muestra el proceso de depósito de las películas de a-SiC:H, en el cual se describen los pasos de preparación de las muestras partiendo de la limpieza y etiquetado de cada una para posteriormente presentar el proceso realizado depositar películas delgadas de a-SiC:H sobre los substratos.

3.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

FTIR (Fourier Transform Infrared spectroscopy) es una técnica que utiliza luz infraroja colimada que entra en resonancia con las moléculas que componen a la muestra, es posible determinar la presencia de elementos y enlaces entre estos elementos debido a que cada vibración generada por esta técnica es única es por

ello que podemos determinar la composición estructural de la muestra. Para poder determinar qué tipo de molécula, enlace o vibración está presente en la muestra estudiada, se utilizan tablas que contienen los diferentes enlaces así como el tipo de vibración de cada molécula, estas tablas se comparan con los espectros obtenidos en la técnica FTIR para estudiar la composición de cada muestra y determinar la presencia de los diferentes enlaces, elementos y moléculas.

La técnica de Espectroscopía FTIR consiste en obtener un espectro infrarrojo de emisión o absorción de la muestra. El componente óptico básico de los espectrómetros de transformada de Fourier es el interferómetro de Michelson. La luz de una fuente infrarroja se colima (se concentra en un haz) y se dirige a un divisor de haz, creando dos trayectos ópticos separados al reflejar el 50% de la luz incidente y transmitiendo el 50% restante. En una ruta, el haz se refleja de nuevo al divisor del haz mediante un espejo de posición fija, donde se transmite parcialmente a la fuente y se refleja parcialmente en el detector.

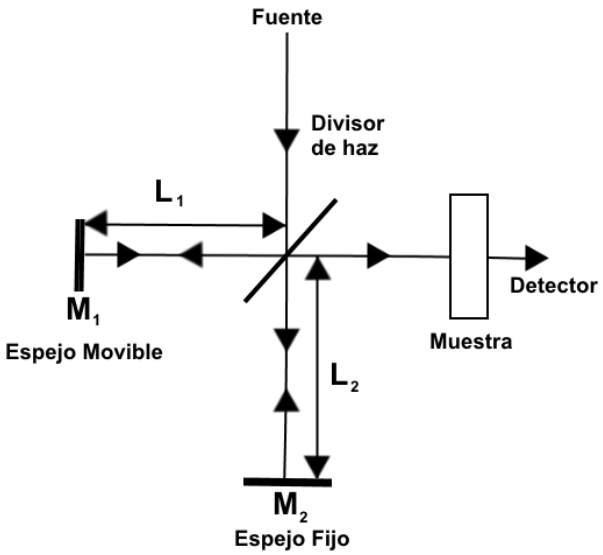

Figura 3.1. *Esquema FTIR.*

En la otra ruta, el haz se refleja en el espejo móvil que se traslada hacia adelante y hacia atrás mientras se mantiene paralelo a sí mismo como se muestra en la figura 3.1. El espejo móvil se monta en un cojinete de aire para una buena estabilidad. El haz del espejo móvil también se devuelve al divisor del haz, donde también se refleja parcialmente a la fuente y se transmite parcialmente al detector. Aunque la luz de la fuente es incoherente cuando el divisor del haz la divide en dos componentes, las componentes son coherentes y pueden producir fenómenos de interferencia cuando se combinan los haces. La intensidad de luz que llega al detector es la suma de los dos haces. Los dos haces están en fase cuando $L1 = L2$. Cuando se mueve $M1$, las longitudes del camino óptico son desiguales y se introduce una diferencia de camino óptico δ. Si $M1$ se mueve una distancia x, el retraso es $\delta = 2x$ ya que la luz tiene que viajar una distancia adicional x para alcanzar el espejo y la misma distancia para alcanzar el divisor de haz.

Considere la señal de salida del detector para una sola fuente de longitud de onda. Para $L1 = L2$, los dos haces se refuerzan mutuamente porque están en fase $\delta = 0$ y la salida del detector es máxima. Si $M1$ se mueve por $x = \lambda/4$, el retraso se convierte en $\delta = 2x = \lambda/2$. Los dos frentes de onda alcanzan el detector 180 ° fuera de fase, lo que resulta en interferencia destructiva o salida cero. Para un movimiento $\lambda/4$ adicional por $M1$, se requiere $\delta = \lambda$ y resultados de interferencia constructiva nuevamente. La salida del detector, el interferograma, consiste en una serie de máximos y mínimos que pueden describirse mediante la ecuación

$$(x) = B(f)[1 + cos(2\pi x f)] \qquad \textit{Ecuación 3.1}$$

Donde $B\ (f)$ es la intensidad de la fuente modificada por la muestra. Cuando la fuente emite más de una frecuencia, es reemplazado por la integración:

$$I\ (x)\ =\ \int_o^f B(f\ )[1\ +\ cos(2\pi xf\ )]\ df \qquad \textit{Ecuación 3.2}$$

El interferograma siempre conserva su máximo en $x = 0$ donde $L1 = L2$, porque todas las longitudes de onda interfieren constructivamente para esa posición del espejo. Para $x \neq 0$, las ondas interfieren de manera destructiva y la amplitud del interferograma disminuye desde su máximo, el máximo fuerte en $x = 0$ es el centro de la explosión. La información espectral de mayor resolución está contenida en las alas del interferograma, lo que corresponde a un recorrido de espejo más grande. Existe un límite práctico para el desplazamiento del espejo, representado por $x = L$. La mejor resolución espectral es $\Delta f = 1/L$. En la práctica, otras consideraciones prácticas reducen Δf por debajo de este valor. En la mayoría de los instrumentos FTIR, se promedian numerosos barridos de espejo movibles para mejorar la relación señal/ruido.

Lo que se mide en FTIR es el interferograma que contiene no sólo la información espectral de la fuente que hemos considerado hasta ahora, sino también las características de transmitancia de la muestra. El interferograma, sin embargo, tiene poco interés directo. Es la respuesta espectral, calculada a partir del interferograma que usa la transformada de Fourier lo que resulta de interés.

$$I\ (x)\ =\ \int_{-\omega}^{\omega}(x)\ cos(2\pi xf\ )\ dx \qquad \textit{Ecuación 3.3}$$

B (f) es el contenido espectral de la fuente, la muestra y el ambiente en la ruta de la medición (Ecuación 3.2). Es común reducir las líneas de absorción

atmosférica de H_2O y CO_2 purgando el aparato con nitrógeno seco. El efecto de la fuente se elimina haciendo una medición sin la muestra, la medición de fondo, y una con la muestra, la relación de los dos elimina el fondo. Como el recorrido del espejo es finito, se introducen irregularidades en el interferograma, algunas de estas irregularidades pueden reducirse posteriormente mediante el uso de esquemas de ponderación.

FTIR tiene dos ventajas principales sobre monocromadores: uno es la ganancia múltiplex o la ventaja de Fellget. En las mediciones de transmisión del monocromador sólo se observa una pequeña fracción de todo el espectro en un momento dado, mientras que en FTIR se observa todo el espectro durante el período de medición de un segundo o menos, con N elementos espectrales, cada $\Delta\lambda$ de ancho, FTIR tiene una ventaja de señal a ruido de $N^{1/2}$ sobre el monocromador cuando el detector está limitado por ruido que no sea el ruido de fotones. Una segunda gran ventaja es la ganancia de rendimiento óptico o ventaja de Jacquinot, que se refiere a la cantidad de luz que puede atravesar a través del instrumento. Los monocromadores están limitados por las rendijas de entrada y salida, mientras que en FTIR tienen aperturas de entrada mayores [13].

3.2 Fotoluminiscencia

La espectrometría de fotoluminiscencia o fluorometría se utiliza para determinar las características ópticas de las muestras a estudiar, con esta técnica de caracterización se logra determinar cuál es el ejemplar que presenta una mayor intercambio de fotones, esto se puede apreciar en los espectros obtenidos en esta

técnica, dichos espectros se analizan y comparan para determinar cuál cubre una mayor área bajo la curva y que además tenga una mayor amplitud en el eje X (longitud de onda). La fotoluminiscencia también se usa en otras aplicaciones, por ejemplo, la luz ultravioleta en tubos fluorescentes generada por una descarga eléctrica, es absorbida por un fósforo dentro del tubo y la luz visible es emitida por fotoluminiscencia.

La fotoluminiscencia (FL), proporciona una técnica no destructiva para la determinación de ciertas impurezas en semiconductores. Es particularmente adecuada para la detección de impurezas de nivel poco profundo, pero también se puede aplicar a ciertas impurezas de nivel profundo siempre que la recombinación sea radiativa. La identificación de impurezas es fácil con FL, pero la medición de la densidad de impurezas es más difícil. FL puede proporcionar información simultánea sobre muchos tipos de impurezas en una muestra, pero solo se pueden detectar las impurezas que producen procesos de recombinación radiativa.

La fotoluminiscencia ha sido en gran parte el dominio de la caracterización de semiconductores III-V en el pasado con una alta eficiencia interna. La eficiencia interna es una medida de los pares electrón-hueco generados ópticamente que se recombinan radiativamente emitiendo de ese modo luz. El silicio, al ser un semiconductor de banda prohibida indirecta, tiene una baja eficiencia interna, porque la mayor parte de la recombinación tiene lugar a través de la recombinación de Shockley-Read-Hall o Auger, ninguna de las cuales emite luz. A pesar de la baja eficiencia interna, FL ahora se usa para caracterizar Si, porque la intensidad de la

luz emitida depende del defecto y la densidad de dopaje, es utilizado para mapear cualquiera de los dos.

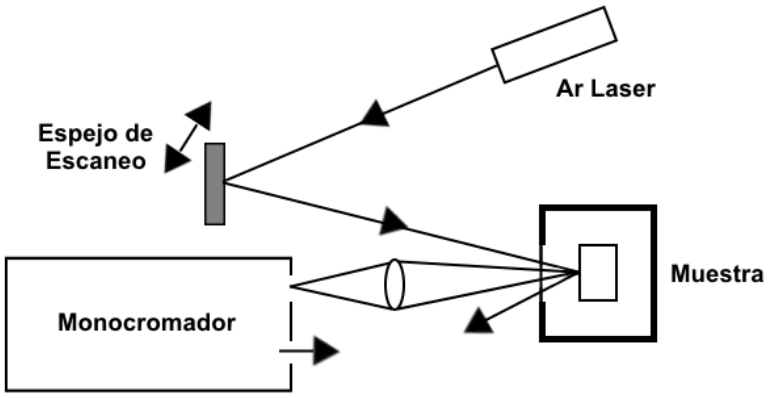

Figura 3.2. *Esquema de Fotoluminiscencia.*

Según el esquema de la figura 3.2, la muestra se coloca en un criostato y se enfría a temperaturas cercanas al helio líquido. Es importante que la muestra se coloque sin tensión, ya que la tensión afecta la luz emitida, se desean mediciones a baja temperatura para obtener la información espectroscópica más completa minimizando los procesos de recombinación no radiante activados térmicamente y el ensanchamiento de la línea térmica. La distribución térmica de los portadores excitados en una banda contribuye con un ancho de aproximadamente $kT/2$ a una línea de emisión que se origina en esa banda, esto hace que sea necesario enfriar la muestra para reducir el ancho. La energía térmica $kT/2$ es solo de 1,8 meV en $T = 4{,}2K$; para muchas mediciones esto es suficientemente bajo, pero ocasionalmente es necesario reducir aún más este ensanchamiento al reducir la temperatura de la muestra por debajo de $4{,}2\ K$. Las mediciones FL de temperatura ambiente, especialmente para el Si, se han convertido en rutina recientemente. No se usan para identificar impurezas sino para proporcionar mapas FL de dopaje y

densidades de trampa. La muestra se excita con una fuente óptica, típicamente un láser con energía $h\nu > E_G$, generando pares de electrón-hueco (ehps). Algunos de los fotones pueden reabsorberse en la muestra, siempre que estén dirigidos a la superficie dentro del ángulo crítico; la luz emitida se enfoca en un espectrómetro de transformada dispersiva o de Fourier y luego en un detector. La eficiencia interna de FL es:

$$\eta_{int} = \int_0^d \frac{\Delta n}{\tau_{rad}} exp(-\beta x) dx \approx \int_0^d \frac{\Delta n}{\tau_{rad}} dx \qquad \textit{Ecuación 3.4}$$

Donde d es el grosor de la muestra, Δn la densidad de portadores minoritarios en exceso, y β coeficiente de absorción de la luz generada dentro de la muestra. La luz emitida en Si tiene una longitud de onda cercana a la banda prohibida, lo que hace que el coeficiente de absorción β sea muy bajo $(\alpha \approx 2cm - 1 para\ h\nu = 1.12eV)$ y $exp(-\beta x)$ a menudo se desprecia. Este no es el caso en general para otros semiconductores, Δn depende de la reflectancia, la densidad del flujo de fotones y los diversos mecanismos de recombinación.

La energía del fotón depende del proceso de recombinación, donde se muestran cinco transiciones FL comúnmente observadas. La recombinación de banda a banda domina a temperatura ambiente, pero rara vez se observa a bajas temperaturas en materiales con pequeñas masas efectivas debido a los grandes radios orbitales de electrones. La recombinación de excitones se observa comúnmente, pero ¿cuáles son los excitones?, cuando un fotón genera un ehp, la atracción puede conducir a la formación de un estado excitado en el que un electrón y un hueco permanecen unidos entre sí en un estado parecido al hidrógeno. Este

estado excitado se conoce como excitón libre (FE). Su energía es ligeramente menor que la energía de banda requerida para crear un ehp separado. Un excitón puede moverse a través del cristal, pero debido a que es un ehp unido, tanto el electrón como el hueco se mueven juntos sin resultados de fotoconductividad ni de corriente. Un hueco libre puede combinarse con un donante neutral para formar un ion excitónico cargado positivamente o un excitón unido (BE). El electrón unido al donante viaja en una órbita amplia alrededor del donante, de forma similar, los electrones que se combinan con aceptores neutros también forman excitones unidos. Si el material es suficientemente puro, se forman excitones libres y se recombinan emitiendo fotones. La energía del fotón en semiconductores de banda prohibida directa de energía de banda prohibida E_G es:

$$h\nu = E_G - E_x \qquad \textit{Ecuación 3.5}$$

Donde E_x es la energía de unión excitónica, en los semiconductores de banda prohibida indirectos, la conservación del momento requiere la emisión de un fonón, lo que da:

$$h\nu = E_G - E_x - E_p \qquad \textit{Ecuación 3.6}$$

Donde E_p es la energía fonónica. La recombinación de excitones unidos domina sobre la recombinación de excitones libre para material menos puro. Un electrón libre también puede recombinarse con un hueco en un aceptor neutral, y de forma similar, un hueco libre puede recombinarse con un electrón en un donador neutral. Por último, un electrón en un donante neutral puede recombinarse con un hueco en un aceptor neutral, la conocida recombinación donador-aceptor (D-A). La

línea de emisión tiene una energía modificada por la interacción Coulombic entre donantes y aceptores.

$$h\nu = EG - (EA + ED) + \frac{q2}{Ks\varepsilon or} \qquad \textit{Ecuación 3.7}$$

Donde r es la distancia entre donante y aceptor. La energía del fotón puede ser mayor que la banda prohibida para bajo $(EA + ED)$, tales fotones generalmente se reabsorben en la muestra, los anchos completos a la mitad del máximo para las transiciones de excitones encuadernados son típicamente $\leq kT / 2$ y se asemejan a las funciones delta ligeramente ampliadas. Esto los distingue de las transiciones de banda de valencia de donante que generalmente tienen unos pocos kT de ancho. Las energías para estas dos transiciones son frecuentemente similares y los anchos de línea se utilizan para determinar el tipo de transición.

La óptica en un aparato de fotoluminiscencia está diseñado para garantizar la máxima colección de luz, la luz emitida por fotoluminiscencia de la muestra puede analizarse mediante un monocromador de rejilla y detectarse mediante un fotodetector. Un interferómetro Michelson conduce a una sensibilidad mejorada y un tiempo de medición reducido, también se puede variar la longitud de onda de la luz incidente usando un láser de color sintonizable. Para semiconductores de banda ancha puede ser necesario usar excitación de haz de electrones, ya que la energía de excitación debe exceder la banda prohibida del semiconductor.

El volumen analizado en las mediciones de FL está determinado por la profundidad de absorción de la luz láser de excitación y la longitud de difusión de los portadores minoritarios. Por lo general, la profundidad de absorción es del orden de micras aproximadamente, sin embargo, es posible confinar la luz absorbida a

una capa muy delgada cerca de la superficie mediante el uso de luz ultravioleta. Una nueva aproximación se debe a Tajima, para muestras de Si de diferente resistividad, encontró espectros con picos tanto intrínsecos como extrínsecos. Las muestras de mayor resistividad mostraron picos intrínsecos más altos [13].

3.3 Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS)

La espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS o EDX) es una técnica de microanálisis químico utilizada junto con la microscopía electrónica de barrido (SEM). La técnica EDS detecta los rayos X emitidos por la muestra mientras es bombardeada por un haz de electrones, de esta forma se caracteriza la composición elemental de la muestra. Se pueden analizar características o fases de hasta 1 µm o menos. Cuando la muestra es bombardeada por el haz de electrones del SEM, los electrones son expulsados de los átomos que componen la superficie de la muestra. Las vacantes de electrones resultantes se llenan con electrones de un estado superior y se emite un rayo X para equilibrar la diferencia de energía entre los estados de los dos electrones. La energía de rayos X es característica del elemento del que se emitió. [14]

Las imágenes de electrones dispersados en SEM muestran un contraste de composición que resulta de diferentes elementos de número atómico y su distribución. La técnica EDS permite identificar cuáles son esos elementos particulares y sus proporciones relativas (como el porcentaje atómico). El análisis inicial de EDS generalmente implica la generación de un espectro de rayos X a partir

del área de exploración del SEM. A continuación se muestra una imagen de los espectros de rayos X correspondientes que se generaron a partir del área de escaneo. El eje Y muestra los recuentos (cantidad de rayos X recibidos y procesados por el detector) y el eje X muestra el nivel de energía de esos conteos. [15]

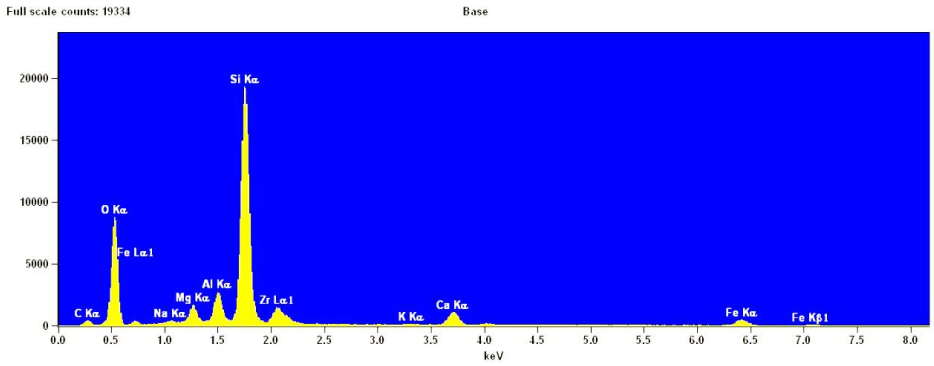

***Figura 3.3**. Ejemplo de espectro EDS con la presencia de algunos elementos.*

El detector de rayos X EDS mide la abundancia relativa de los rayos X contra su energía. El detector es típicamente un dispositivo de estado sólido de silicio derivado de litio. Cuando un rayo X incide en el detector, crea un pulso de carga que es proporcional a la energía de los rayos X. El impulso de carga se convierte en un impulso de voltaje (que sigue siendo proporcional a la energía de rayos X) mediante un preamplificador sensible a la carga. La señal se envía a un analizador multicanal donde los pulsos se ordenan por voltaje. La energía, según lo determinado por la medición de voltaje, para cada rayo X incidente se envía a una computadora para su visualización y posterior evaluación de datos. El espectro de energía de rayos X versus conteos se evalúa para determinar la composición elemental del volumen muestreado. [14]

Las aplicaciones típicas para esta técnica son:

- Análisis de material extraño
- Evaluación de corrosión
- Análisis de la composición del recubrimiento
- Identificación rápida de la aleación del material
- Análisis de material de componentes pequeños EDS Linescan a través de capas de PCB chapadas
- Identificación y distribución de fases

Las muestras deben de tener ciertas características para poder ser analizadas, por ejemplo pueden ser muestras de hasta 8 pulgadas (200 mm) de diámetro. Las muestras más grandes, de hasta aproximadamente 12 pulgadas (300 mm) de diámetro, pueden cargarse con un movimiento de escenario limitado. Se puede acomodar una altura de muestra máxima de aproximadamente 2 pulg. (50 mm). Las muestras también deben ser compatibles con una atmósfera de vacío moderada (presiones de 2 Torr o menos).

Análisis cualitativo: los valores de energía de rayos X de muestra del espectro EDS se comparan con valores de energía de rayos X característicos conocidos para determinar la presencia de un elemento en la muestra. Se pueden detectar elementos con números atómicos que van desde el del berilio hasta el uranio. Los límites mínimos de detección varían dependiendo del elemento y la matriz de muestra.

Análisis cuantitativo: se pueden obtener resultados cuantitativos a partir de los recuentos relativos de rayos X a los niveles de energía característicos para los constituyentes de la muestra. Los resultados semicuantitativos están disponibles sin estándares mediante el uso de correcciones matemáticas basadas en los parámetros de análisis y la composición de la muestra. La precisión del análisis sin estándar depende de la composición de la muestra. Se obtiene una mayor precisión utilizando estándares conocidos con una estructura y composición similar a la de la muestra desconocida.

Asignación de elementos: la intensidad característica de los rayos X se mide en relación con la posición lateral de la muestra. Las variaciones en la intensidad de los rayos X a cualquier valor energético característico indican la concentración relativa para el elemento aplicable a través de la superficie. Uno o más mapas se graban simultáneamente usando la intensidad del brillo de la imagen como una función de la concentración relativa local del elemento (s) presente (s). Es posible una resolución lateral de aproximadamente 1 µm.

Análisis de perfil de línea: el haz de electrones de SEM se escanea a lo largo de una línea preseleccionada a través de la muestra, mientras que los rayos X se detectan para posiciones discretas a lo largo de la línea. El análisis del espectro de energía de rayos X en cada posición proporciona gráficos de la concentración elemental relativa para cada elemento frente a la posición a lo largo de la línea. [14]

3.4 PECVD

Una parte crucial de este trabajo es la técnica de depósito (RF-PECVD) con la cual, se obtienen los depósitos de a-SiC:H sobre obleas de silicio. El tipo de depósito y el manejo de las variables dentro de este proceso van a determinar las características de cada muestra resultante, por ello, se necesita un método de depósito que cumpla con ciertos requerimientos para poder obtener muestras homogéneas y reproducibles.

Como característica principal de las muestras, se necesita que el material sea depositado como una capa delgada y uniforme sobre obleas de silicio; existen diversas técnicas de depósito de materiales con las que se podría realizar el depósito de a-SiC:H, pero los tipos de depósito que cumplen mejor con este primer requisito son las técnicas permiten el deposito del material en forma de películas delgadas a través de vapor. Los diferentes métodos de deposición de una película delgada por medio de vapor se pueden agrupar en dos categorías generales:

Deposición física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés): las especies atómicas llegan al substrato y se depositan. Al controlar la temperatura del substrato, es posible algún movimiento y reordenación de enlaces pero no tiene lugar ninguna reacción química en el substrato. El PVD es generalmente seguro ya que no usa una fuente de gas, requiere un ultra vacío y tiene una tasa de crecimiento lenta con control de monocapa. Este método no es adecuado para dispositivos de gran área debido a la dificultad de lograr películas uniformes [16].

Deposición Química de Vapor (CVD, por sus siglas en inglés): las especies iónicas reaccionan químicamente en la superficie del substrato que conduce a la deposición de películas delgadas. La CVD generalmente utiliza gases peligrosos como material de origen y requiere menor vacío, por lo tanto, los costos de capital son menores. La CVD es más rápida a expensas de un menor control del grosor. Es adecuado para la fabricación de grandes áreas debido a especies más homogeneizadas en la cámara [16].

De los dos grupos de depósito de materiales mediante vapor, el grupo de CVD muestra una mejor característica de deposición para el proyecto, ya que ofrece ventajas como un mejor depósito del material en superficies grandes, mayor pureza en el material, uniformidad en el depósito además de tiempo y costos menores que el otro grupo. Dentro de esta técnica de depósito existen diferentes maneras para llevar a cabo la reacción química de los gases, el proceso puede realizarse a través de diferentes criterios:

Según la temperatura del proceso:

- CVD a baja temperatura – LTCVD
- CVD a alta temperatura – HTCVD

Según la presión del proceso:

- CVD a baja presión – LPCVD
- CVD a alta presión – HPCVD
- CVD a presión atmosférica – APCVD

Según energía para el cambio de fase:

- Activación térmica – CVD
- Activación por plasma – PECVD
- CVD fotoinducido – PCVD.
- CVD asistido por láser - LCVD

Los prefijos de cada variante de la técnica CVD se determinan en función de los criterios que sirven como controladores del fenómeno de deposición química. Comenzando por la deposición según la temperatura, esta forma de depósito se puede realizar a baja o alta temperatura, lo ideal siempre es hacerlo a baja temperatura ya que reduce el costo del proceso aunque para poder llevarse a cabo depende en gran medida del tipo de material a depositar, puesto que no siempre es posible crear vapor y hacer el depósito a baja temperatura. Cuando la presión es el controlador de la forma de depósito, se busca que se haga a una presión atmosférica siguiendo un caso ideal, sin embargo, lo más común en este tipo de método es que se realice a un ultra vacío lo cual encarece esta forma de depósito en gran medida debido a la implementación de bombas de ultra vacío, aun así existen variantes del proceso a altas presiones y en algunos casos a presión atmosférica.

Finalmente, se presenta el depósito de películas según la energía para el cambio de fase, este es el principal criterio con el cual se define como se va a aportar la energía al gas o gases precursores para que reaccionen químicamente, con la reacción química se crea el material y permite se pueda adherir a la superficie del substrato en forma de película delgada. Dentro de este criterio para la deposición,

se presenta el depósito por PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) que es el depósito químico en fase vapor activado por plasma. En esta técnica se realiza el proceso de depósito de vapor químico para crear una capa delgada y sólida sobre un substrato a partir del flujo de gases. La reacción química se lleva a cabo después de generar plasma a partir de los gases de origen dentro de una cámara de vacío; el plasma es un estado de alta ionización de los átomos que favorece el proceso generando una masa altamente reactiva en un estado de alta temperatura y alta energía, el plasma normalmente es generado por radio frecuencias descargadas como energía eléctrica entre dos electrodos.

El depósito de a-SiC:H mediante PECVD se basa en la descomposición de los gases de silano (SiH_4) y metano (CH_4) para generar un plasma entre dos electrodos de radiofrecuencia (RF) dentro de una cámara de vacío. El equipo de PECVD permite depositar capas delgadas con una excelente homogeneidad sobre el substrato, sin importar su morfología o tamaño. El proceso comienza en la cámara de depósito en alto vacío, con el substrato a una temperatura adecuada (150 °C para el proyecto), posterior a esto, se introducen los gases de la reacción hasta alcanzar una presión de proceso deseada (0.7 Torr para este trabajo), para regular la presión en la cámara existe una válvula automáticamente ajustable entre la cámara y el equipo de bombeo. Con el substrato en contacto con el electrodo superior, se crea un plasma al disociarse los gases reactantes (silano y metano) debido a las múltiples colisiones con los electrones e iones en la cámara. Los radicales de estos gases reaccionarán sobre la superficie del sustrato dando lugar al crecimiento de la capa de carburo de silicio amorfo hidrogenado. Como se puede

entender, existen diferentes variables que dan como resultado una muestra final, dependiendo de la mezcla de gases en la cámara o variando la potencia del proceso, se obtendrán capas intrínsecas o dopadas con distintas propiedades ópticas y semiconductoras, mismas que serán estudiadas para determinar la mejor muestra obtenida.

3.5 Depósito de películas de a-SiC:H

Para comenzar el depósito de las películas de a-SiC:H es necesario seguir algunos pasos de preparación para las obleas, debido a que encuentra presente un cierta cantidad de suciedad causada por el contacto de las muestras con diferentes agentes contaminantes del ambiente. Las muestras se prepararon de manera muy semejante para asegurar la misma calidad de limpieza en las muestras, además de que el depósito de a-SiC:H se realizó bajo condiciones similares, haciendo un pequeño cambio en algunas variables de acuerdo al tipo de muestra y a los requerimientos para generar variaciones controladas del depósito.

Los substratos sobre los cuales se depositó el a-SiC:H son obleas de silicio cristalino con las siguientes características:

- 7 pedazos de oblea de Silicio – n, <100> alta resistividad de 2.5 cm^2.

Las 7 piezas utilizadas para el depósito de a-SiC:H fueron etiquetadas para poder ser identificadas en su estudio posterior debido a que durante la fase de depósito por RF-PECVD se harán cambios en las variables siguiendo características específicas según la muestra. Las obleas de alta resistividad fueron marcadas por la cara no pulida con los caracteres **A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7**. Una

vez etiquetadas las piezas que serán sometidas al depósito se continúa con la limpieza de cada una antes de introducir al horno de RF-PECVD.

La limpieza de las piezas consiste en un desengrasado a base de solventes y una limpieza estándar RCA's. El primer paso para llevar a cabo la limpieza de las muestras, consiste en realizar una limpieza con tricloroetileno (TCE) y así remover grasas de la superficie de las obleas, posteriormente se realiza una limpieza con acetona; cada uno de los pasos lleva un lapso de 10 minutos en un vibrador ultrasónico. Posterior a la fase de desengrasado se realiza un enjuague de las obleas con agua des-ionizada ($H_2O\ DI$) para retirar cualquier residuo químico y preparar la muestra para la siguiente fase. Después de retirar las grasas presentes en las obleas de silicio es necesario retirar la contaminación orgánica y los metales presentes en las obleas, el primer paso consiste en utilizar una solución alcalina llamada RCA-1 que comprende una solución acuosa caliente de hidróxido de amonio, peróxido de hidrógeno y agua (1:1:5 de H_2O_2 al 30%, NH_4OH al 28% y H_2O), con la solución RCA-1 se retiran impurezas orgánicas y contaminación de cobre de la superficie de las obleas, justo después de esta limpieza se realiza un enjuague de las muestras con $H_2O\ DI$. En la limpieza de las muestras también se busca eliminar el óxido que se crea en las obleas a causa del peróxido de hidrogeno ocupado en las soluciones de limpieza, por lo tanto, se lleva a cabo un paso intermedio en el cual se elimina la capa de óxido de silicio formada a través de una limpieza con ácido fluorhídrico (HF), en este caso en una relación (7:1) durante un minuto para eliminar el óxido, posteriormente se enjuagan las muestras con $H_2O\ DI$.

Después de tener las muestras libres de impurezas orgánicas y de óxidos, se implementa una etapa más de limpieza, en esta fase de limpieza se realiza un tratamiento con RCA-2, la cual es una solución ácida caliente que se ocupa para retirar los metales sin tratar por la solución de RCA-1. El tratamiento de RCA-2 es una solución ácida caliente que comprende peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico y agua (1:1:5 de H_2O_2 al 30%, HCl al 37% y H_2O) [17], seguido a la limpieza con RCA-2 se enjuagan las muestras con $H_2O\ DI$ y finalmente se secan las muestras perfectamente por centrifugado.

Finalmente, posterior a realizar el etiquetado y el proceso de limpieza de cada uno de los substratos, se puede llevar a cabo el depósito de las películas de a-SiC:H; cada depósito se realizó de acuerdo a requerimientos específicos en el proceso mismos que se reunieron en la tabla 3.1 para mostrar los valores que se mantuvieron fijos y cuáles fueron las variaciones realizadas durante el depósito de cada muestra. Para el depósito de las películas de a-SiC:H se utilizó un horno de RF-PECVD, todas las muestras fueron depositadas a una temperatura de 150 °C a una frecuencia de 13.56 MHz; dentro de las constantes en el proceso se encuentra la presión, ya que para todas las muestras se utilizó la misma presión de 0.7 Torr. El flujo de metano (CH_4) se mantuvo a 30 sccm en todas las muestras y se tuvo el mismo tiempo de depósito, 15 minutos por muestra. Las principales variaciones que se hicieron durante el proceso son el flujo de silano (SiH_4) cambiando entre 4, 6 y 8 sccm en las diferentes muestras, también se modificaron las potencias de depósito de las muestras variando entre 6, 9, 12 y 15 W buscando crear un incremento o decremento en la entropía del sistema.

Muestra sobre silicio	Potencia (W)	Flujo de CH_4 (sccm)	Flujo de SiH_4 (sccm)	Presión (Torr)	Tiempo de depósito (minutos)
A1	6	30	8	0.7	15
A2	9	30	8	0.7	15
A3	12	30	8	0.7	15
A4	15	30	8	0.7	15
A5	15	30	6	0.7	15
A6	15	30	4	0.7	15
A7	12	30	6	0.7	15

Tabla 3.1. *Depósito de a-SiC:H mediante horno RF-PECVD (13.56 MHz) a 150 ° C.*

Todos los valores de la tabla 3.1 fueron escogidos basados en experimentos y trabajos previos, con lo cual se determinó que dichos valores son en los que se presenta un mejor comportamiento de las muestras, obteniendo resultados particulares y significativos; con todo esto se puede determinar que se cuenta con un grupo de muestras con las que se puede llevar a cabo la caracterización y estudio propuestas para este proyecto y obtener una muestra con alta fotoluminiscencia y de buenas características estructurales.

Capítulo 4
Resultados y análisis

Dentro de este apartado se muestran los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de espectroscopia, las diferentes técnicas de caracterización permitirán determinar las composiciones estructurales y ópticas de las muestras de a-SiC:H depositadas mediante PECVD; la caracterización de cada muestra resulta de gran importancia debido a que permite comprender como influye el proceso de depósito en la formación de una película altamente fotoluminiscente.

La idea central de analizar todas las muestras es determinar qué parámetros de depósito son los óptimos para generar una película delgada de a-SiC:H que presente alta fotoluminiscencia en el rango visible, es decir, obtener una película capaz de convertir los fotones del rango UV o azul en fotones que puedan ser aprovechados por una celda de silicio. Durante este capítulo se exponen las diferentes muestras estudiadas con sus respectivos espectros y tablas con la información de las técnicas de caracterización de FTIR, Fotoluminiscencia y EDS. Con toda la información extraída de los resultados de las diferentes técnicas, se puede estudiar y relacionar la composición de cada película con su capacidad de fotoluminiscencia.

4.1 FTIR

Como primera fase del estudio, se realizó el análisis de las películas de a-SiC:H mediante espectroscopia FTIR. La primer comparación de muestras se presenta en la figura 4.1, en esta figura se muestran los espectros de las películas depositadas con el mismo flujo de gases pero con diferentes potencias, es decir, aquellas que fueron depositadas con un flujo de 30 sccm de metano (CH_4) y 8 sccm de silano (SiH_4), dichas muestras presentan una variación en la potencia utilizada durante el depósito, teniendo muestras depositadas con potencias de 6, 9, 12 y 15 W. En la figura 4.1 a) y b) se muestra el espectro de absorbancia IR (gráfico obtenido como resultado de la caracterización) correspondiente a la prueba de espectroscopia FTIR. El espectro de absorbancia IR se puede dividir en dos partes para hacer una identificación más apropiada de la muestra; en la figura 4.1 a) se muestra la primer parte del espectro IR al que se le denomina huella dactilar, en esta región se logra una identificación del material ya que ésta es única para cada compuesto; en la figura 4.1 b) se presenta la segunda parte del espectro IR al que se denomina región de diagnóstico, se llama así porque las señales que aparecen en esta área pueden servir como diagnóstico para detectar ciertos grupos funcionales en la muestra.

En esta primera prueba, se demuestra la presencia de diferentes bandas de absorción del material, estas bandas de absorción corresponden a los modos de vibración de los diferentes enlaces de elementos presentes en las muestras, con dichas bandas de absorción se puede identificar el tipo de molécula y el respectivo modo de vibración de cada molecula. En el espectro de absorbancia se ubican dos ejes para representar gráficamente el resultado del experimento, en el eje vertical

se utilizan unidades arbitrarias (u.a) de absorbancia que representa la cantidad de energía absorbida por la muestra y en el eje horizontal se presenta el número de onda (inverso de la longitud de onda) con unidades de medida dados en cm^{-1}, con ambos ejes es posible representar gráficamente toda la información de las muestras correspondientes a la caracterización FTIR, en este caso, los espectros de las películas de a-SiC:H.

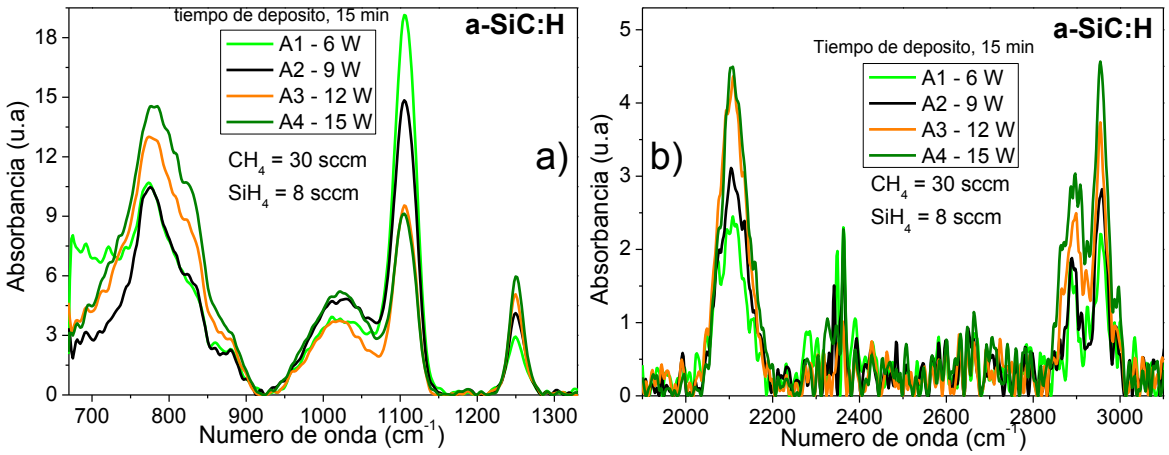

Figura 4.1. *Espectro de absorbancia IR de muestras de a-SiC:H depositadas con diferentes potencias: a) Huella dactilar de la muestra, b) Región de diagnóstico de la muestra.*

En la figura 4.1 a) se muestran las bandas de absorción correspondientes a la huella digital de las muestras depositadas con un mismo flujo de gases y diferentes potencias. En esta figura, se observa una banda de absorción bastante amplia centrada en 780 cm^{-1}, esta banda se asocia al modo de vibración stretching de enlaces Si-C. Una segunda banda se muestra en 1025 cm^{-1}, dicha banda se asocia al modo de vibración rocking/waging de enlaces Si-CH_2-Si; se observa que los enlace Si-CH_2 y Si-C presentan variaciones conforme se cambia la potencia durante el depósito. Centrado en 1100 cm^{-1} se sitúa una banda de absorción

relacionada al modo de vibración streching en fase de enlaces Si-O-Si, lo cual demuestra la presencia de oxígeno dentro de la composición de la película pese a que el depósito de las muestras se realizó en vacío; la presencia de oxígeno en las muestras posiblemente se debe la existencia de partículas de oxígeno en la cámara durante el proceso de depósito o a causa de partículas de oxígeno transportadas durante el flujo de silicio y metano; la presencia del enlace Si-O decrece cuando la potencia aumenta. El enlace Si-CH_3 presenta un modo de vibración bending en la banda de absorción centrada en 1250 cm^{-1} justo al final de la figura 4.1 a), la presencia de este enlace incrementa de acuerdo al incremento de la potencia utilizada durante el depósito con un cambio muy pequeño.

En la figura 4.1 b) se presenta el fragmento del espectro IR al que se denominada región de diagnóstico, en éste se observan enlaces Si-H con un modo de vibración streching situada en la banda de absorción con centro en 2110 cm^{-1}. El aumento en la presencia del enlace Si-H se logra al aumentar la potencia durante el depósito aunque el aumento no es muy significativo. Finalmente se observan bandas de absorción relacionadas con diferentes tipos de enlaces C–H con modo de vibración stretching; los enlaces C-H se encuentran ubicados en el rango de 2800 – 3000 cm^{-1}, los enlaces C-H se ven incrementados de acuerdo al aumento en la potencia aunque el incremento entre las muestras es muy pequeño. Los resultados obtenidos hasta el momento muestran diferentes bandas de absorción en las películas con un mismo flujo y diferentes potencias, dichas bandas indican que dentro de la composición de las películas analizadas existen elementos como silicio, carbono, oxígeno e hidrogeno aunque no se puede determinar la proporción en la que se encuentran presentes.

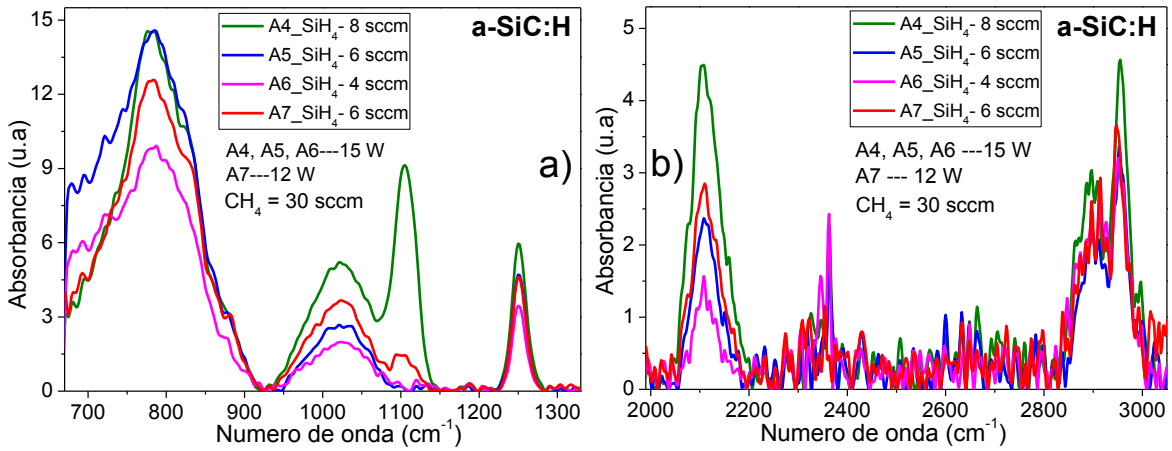

Figura 4.2. *Espectro de absorbancia IR de muestras de a-SiC:H depositadas con diferentes flujos de silano: a) Huella dactilar, b)Región de diagnóstico.*

En la Figura 4.2 a) y b) se presentan los espectros de absorbancia IR de las muestras de a-SiC:H depositadas bajo diferentes flujos de silano (SiH_4), tomando valores de 4, 6 y 8 sccm. El flujo de metano (CH_4) se mantuvo constante con un valor de 30 sccm para todas las muestras; la potencia también se mantuvo constante (15 W) en muestras de silano con flujos de 4, 6 y 8 sccm (A6, A5 y A4 respetivamente), además del espectro de estas tres películas, se agregó el espectro de la muestra A7 con una potencia de 12 W y un flujo de 6 sccm de silano.

Puede notarse que los resultados presentados en la figura 4.2 a) y b), se obtuvieron bandas de absorción muy similares a las obtenidas en las muestras depositadas con diferentes potencias (Figura 4.1 a y b) debido a que el material es el mismo aunque cambia la intensidad de las bandas de absorción. Por ejemplo en la figura 4.2 a) (huella digital), se presentan bandas de absorción asociadas al modo de vibración stretching de enlaces Si-C centrada en 780 cm^{-1}, la segunda banda de absorción que se observa, corresponde a una vibración rocking/waging de $Si\text{-}CH_2\text{-}Si$ situada en 1025 cm^{-1}, una tercer banda se encuentra centrada en 1100 cm^{-1}

perteneciente al enlace Si-O-Si con un modo de vibración streching, al final de la figura 4.2 a), se encuentra la banda de absorción con un modo de vibración bending de enlaces Si-CH_3 ubicada en 1250 cm^{-1}, estas bandas de absorción se encuentran ubicadas de forma similar a las obtenidas en la figura 4.1 a), no obstante, en esta prueba se modifica la altura del pico de cada banda de acuerdo al flujo de silano utilizado durante el depósito de a-SiC:H.

En la región de diagnóstico de la figura 4.2, se puede demostrar el contenido de hidrogeno con la presencia de la banda de absorción centrada en 2100 cm^{-1} la cual corresponde al enlace Si-H con un modo de vibración streching, este contenido de hidrogeno se va incrementando al aumentar el flujo de silano en las muestras depositadas con 15 W como se puede apreciar en la figura 4.2 b), en la figura 4.1 b) se obtiene el mismo comportamiento pero al aumentar la potencia en el depósito, sin embargo, en ambas figuras el aumento en la presencia de este enlace es muy pequeño. En la parte final de la figura 4.2 b), se observan diferentes tipos de enlaces C–H ubicados en el rango de 2800–3000 cm^{-1}con un tipo de vibración stretching, estos enlaces tiene un cambio en la absorbancia cuando se modifica el flujo de silano aunque el cambio es muy pequeño.

Durante el estudio de las bandas de absorción encontradas en las películas de a-SiC:H se han encontrado cambios importantes en el comportamiento de algunas de ellas, principalmente en el área de huella digital donde el cambio en los picos de las bandas es más significativo; para realizar un análisis más detallado del comportamiento de estas bandas de absorción es necesario comparar todas las muestras en una sola figura y observar cuales bandas presentan cambios

relevantes al modificar los valores de depósito. La figura 4.3 reúne los espectros de las siete muestras estudiadas, en esta figura se busca una posible relación entre el comportamiento de las bandas de absorción y el flujo de silano o la potencia.

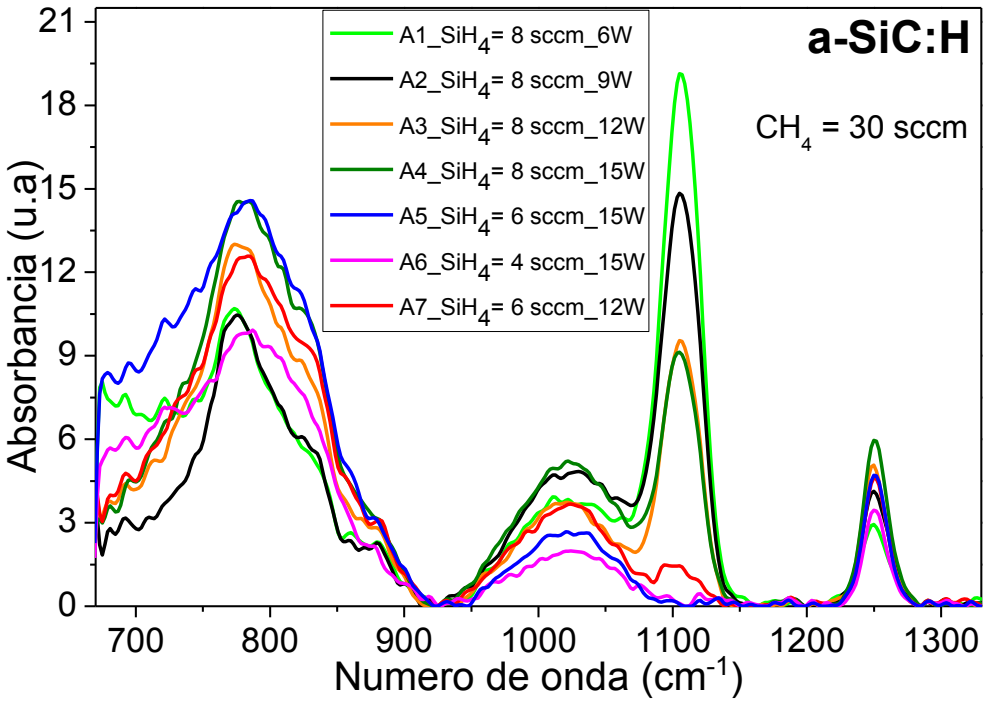

Figura 4.3. *Huella digital del espectro de absorbancia IR de las siete muestras.*

En la figura 4.3 se presentan los espectros de todas las películas de a-SiC:H para realizar una comparación de los resultados obtenidos, se observa que el enlace con una mayor variación es el de Si-O-Si, por ello comenzaremos por analizar primero esta banda. Como primera observación, es fácil notar que las muestras depositadas a altas potencias (15 W) y flujos de silano menores a 8 sccm, presentan una menor cantidad de enlaces Si-O-Si, es decir, el pico de la banda de absorción centrada en 1100 cm^{-1} disminuye conforme la potencia de depósito aumenta. Como segundo punto respecto a esta banda, se observa que la presencia de Si-O-Si se ve afectada al variar el flujo de silano, teniendo que para las muestras con flujo de

silano menor a 8 sccm disminuye la intensidad de esta banda de absorción. Para corroborar los dos puntos mencionados con respecto a la presencia del enlace Si-O-Si en las películas, se puede hacer una comparativa entre muestras que tengan características en común; se tomaron las muestras A3, A5 y A7 para realizar la comparación, esto debido a que A3 y A7 fueron depositadas con el mismo flujo de silano (6 sccm) pero diferente potencia (12 W), A5 fue depositada con un flujo de silano diferente (8 sccm) pero con la misma potencia que A7 (12 W).

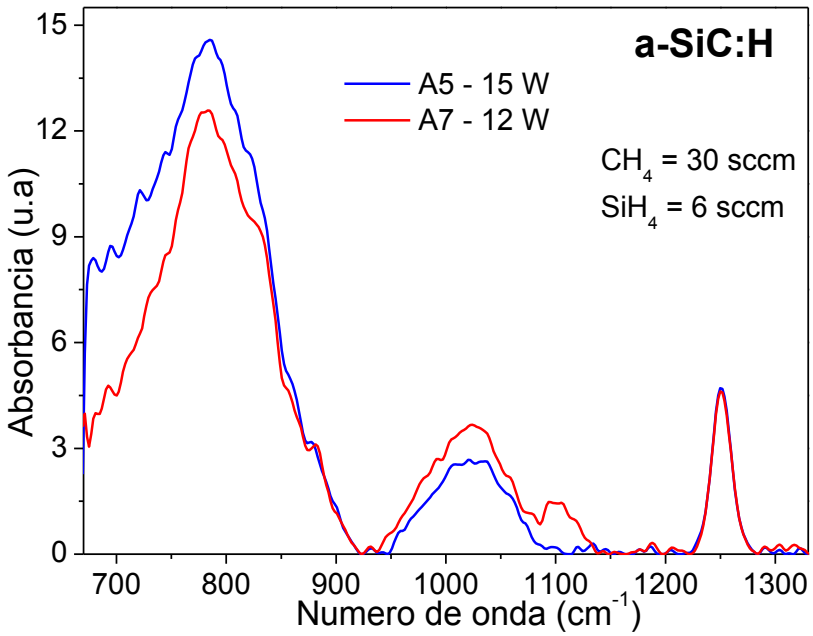

Figura 4.4. *Espectro de absorbancia IR de muestras de a-SiC:H depositadas a 6 sccm silano con diferentes potencias.*

La disminución del enlace Si-O-Si al aumentar la potencia durante el depósito se demuestra fácilmente al revisar los espectros IR de las muestras A5 y A7 (figura 4.4), las cuales fueron depositadas con los mismos flujos de gases, lo que deja como única variable la potencia en el depósito. En la figura 4.4 se observa que la película A7 presenta un aumento en la banda de absorción de enlaces Si-O-Si,

mientras que en la muestra A5 la presencia de esta banda es casi nula, es decir, la incorporación de enlaces con oxígeno a la película fue mínima. Con este análisis se determina que al aumentar la potencia durante el depósito se logra reducir la incorporación de enlaces Si-O en las muestras.

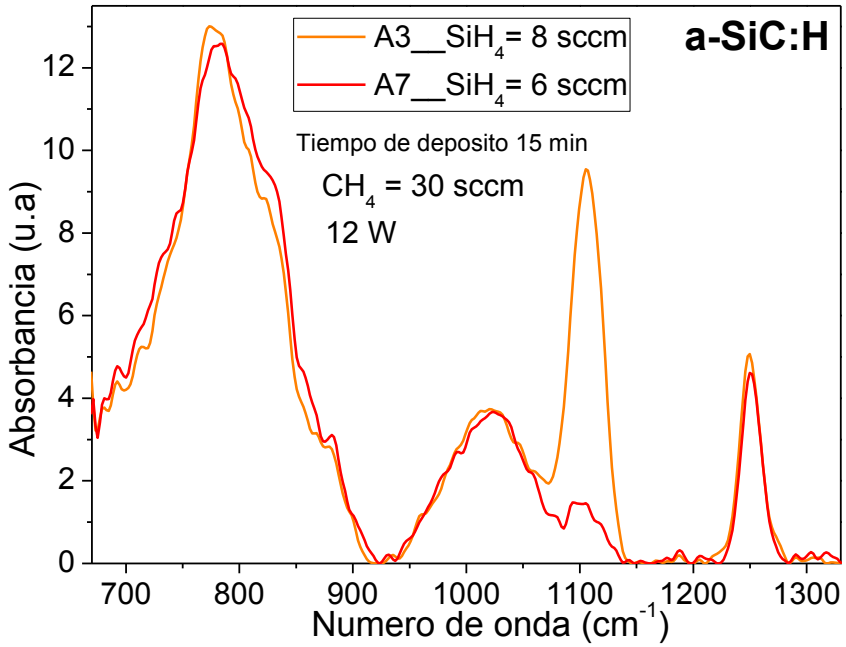

Figura 4.5. *Espectro de absorbancia IR de muestras de a-SiC:H depositadas a 12 W con diferentes flujos de silano.*

Para demostrar que se logra disminuir la incorporación de enlaces Si-O-Si cuando el flujo de silano se disminuye, se llevó a cabo una comparación de los espectros IR de las muestras A3 y A7 depositadas con flujos de 8 sccm y 6 sccm de silano respectivamente a una potencia de 12 W en ambas películas. En la figura 4.5 se observa una diferencia considerable en la banda de absorción debida a enlaces con modo de vibración streching de Si-O-Si centrada en 1100 cm^{-1}, para la muestra A3 se observa un aumento en la cúspide de la banda mientras que para la muestra A7 la presencia de dicha banda es muy bajo, este comportamiento se

atribuye a una disminución en el flujo de silano. Analizando el espectro IR de la figura 4.5 podemos asegurar que a menor flujo de silano se disminuye la presencia de oxígeno en la muestra.

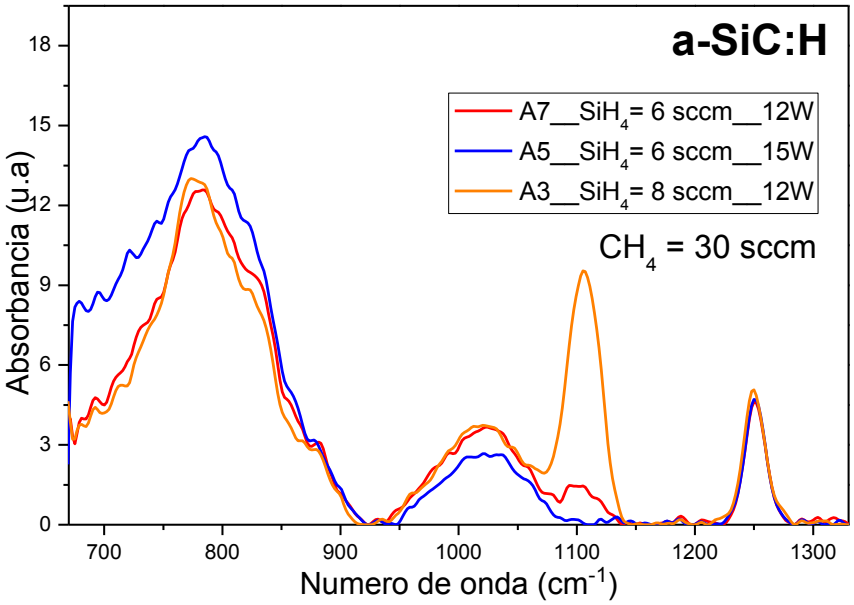

Figura 4.6. *Comparación de espectros de absorbancia IR de las muestras A3, A5 y A7.*

Finalmente podemos apreciar en la figura 4.6 la comparación de las muestras A3, A5 y A7, con esta figura se observa que la muestra con una menor intensidad del enlace Si-O-Si es la muestra A5, dicha muestra fue depositada con una potencia de 15 W y un flujo de silano de 6 sccm, de acuerdo con el análisis hecho anteriormente, resaltamos que la presencia de este enlace se ve disminuido cuando la muestra fue depositada con un bajo flujo de silano y una potencia alta. Así pues, si se hace una combinación de alta potencia y un bajo flujo de silano, se obtiene una baja presencia de la banda Si-O-Si stretching (muestras A5, A6).

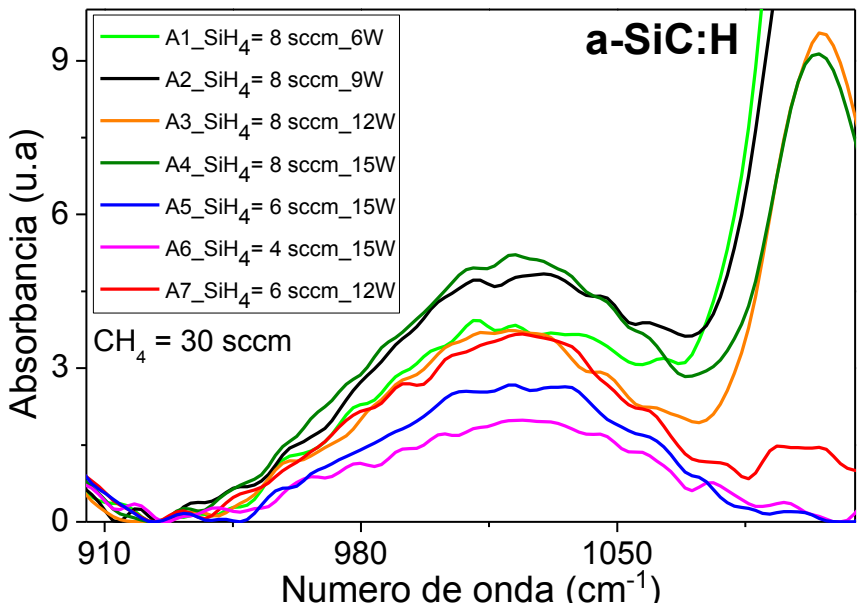

Figura 4.7. *Acercamiento del espectro de absorbancia IR para analizar el enlace de Si-CH2-Si.*

El enlace Si-CH_2-Si se localiza en la banda de absorción centrada en 1025 cm^{-1}; en la figura 4.7 se presenta un acercamiento del espectro de absorbancia IR para observar con mayor detalle su comportamiento en las películas de a-SiC:H. El cambio en la cúspide de los espectros en esta banda es muy pequeño, sin embargo, se puede apreciar un cambio ligero entre ellas; lo primero que se puede mencionar sobre esta figura, es que la potencia no tiene un efecto importante para la presencia del enlace Si-CH_2, ya que al observar la muestras A2 y A4 se aprecia un comportamiento similar pese a que fueron depositadas con diferentes potencias. Las muestras A4, A5 y A6 fueron depositadas con diferentes flujos de silano pero la misma potencia, estas muestras posen una modificación en la altura de esta banda de absorción, la muestra A6 que fue depositada con el flujo más bajo (4 sccm de silano) tiene el valor más bajo de esta banda, caso contrario en la película A4 que fue depositada con 8 sccm y es la muestra con mayor nivel de absorbancia. Con

esta información podemos decir que la banda de absorción del enlace Si-CH_2-Si incrementa cuando el flujo de silano es incrementado y que la potencia no influye directamente sobre su comportamiento.

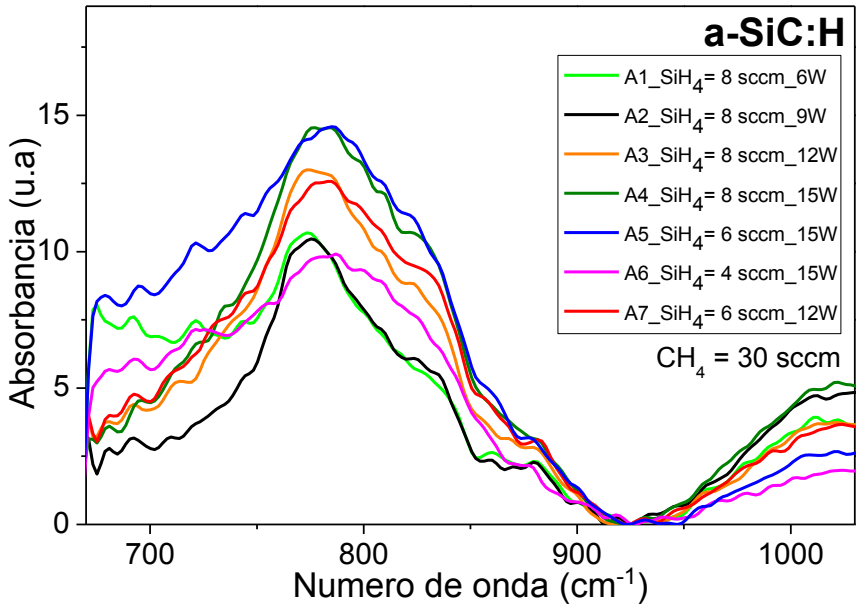

Figura 4.8. *Acercamiento del espectro de absorbancia IR para analizar el enlace de Si-C*

Otro enlace de suma importancia que debemos analizar es el enlace de Si-C stretching centrado en 780 cm^{-1}, la presencia de este enlace demuestra la formación de una red amorfa de Si-C. En la figura 4.8 se muestra la banda de absorción correspondiente al enlace Si-C, se observa que este enlace se hace presente cuando el flujo de silano y la potencia de depósito son altos, para corroborarlo, se puede observar que las muestras A4 y A5 fueron depositadas con una potencia de 15 W (la más alta) y con flujos de 6 y 8 sccm respectivamente y presentan una presencia mayor de este enlace. Al observar la muestra A1 con la potencia de depósito más baja aunque con el flujo de silano más alto, es perceptible que la banda disminuye, de igual manera ocurre con la muestra A6 la cual presenta un

pico muy bajo en esta banda pese a que fue depositada con la potencia más alta, esto se debe a que el flujo de silano es muy bajo. Con toda esta información, se observa que para lograr tener una banda con un pico más alto, es necesario que la muestra sea depositada con un flujo de silano alto así como una potencia de depósito alta, ya que si se disminuye cualquiera de los dos valores se provoca una baja en el enlace Si-C.

4.2 Fotoluminiscencia

Los espectros de este apartado muestran los resultados de la técnica de espectroscopia de fotoluminiscencia (FL), presentando en el eje vertical la fotoluminiscencia obtenida en unidades arbitrarias (u.a) y en el otro eje, la longitud de onda (nm), con esto determinaremos el comportamiento de emisión de luz en las diferentes longitudes de onda, en general los espectros de emisión presentan dos bandas, una en el visible y otra en el infrarrojo cercano. Para obtener la FL de las películas se utilizó un filtro pasa banda de 300 nm para excitar las muestras con un haz de 300 nm y un filtro pasa-altas de 370 nm para colectar la FL y así, evitar los posibles armónicos del haz de excitación. Se colectó la FL de las muestras en un rango de 380 nm a 1000 nm.

Comencemos con la figura 4.9 en la cual se presentan los resultados de las muestras depositadas con un mismo flujo de gases pero con diferentes potencias, es decir, las potencias ocupadas para estas muestras corresponden a 6, 9, 12 y 15 W durante el depósito, con un flujo de silano de 8 sccm y metano de 30 sccm.

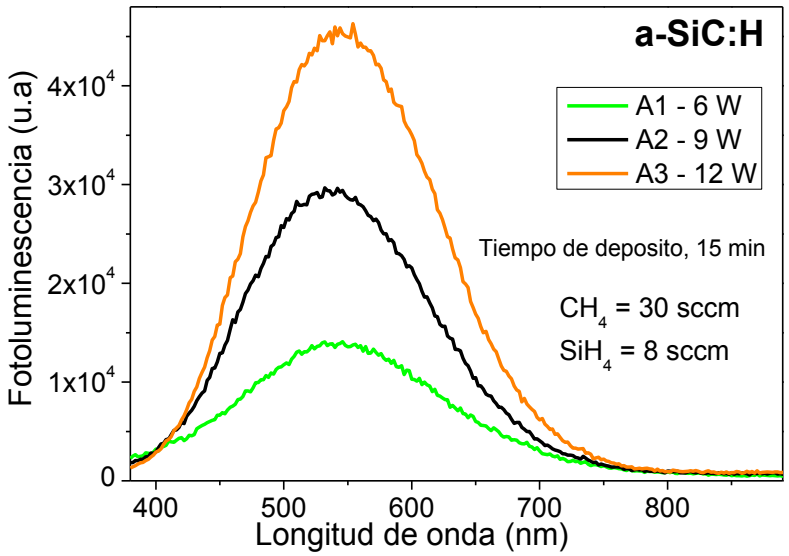

Figura 4.9. *Espectro de FL de muestras de a-SiC:H depositadas con flujos de SiH_4=8 sccm, CH_4=30 sccm y diferentes potencias en el sistema MVS.*

El proceso de caracterización muestra un incremento en la intensidad de FL en la muestra A3, esta película fue depositada con potencia alta (12 W), con esta apreciación podemos suponer que el pico de emisión se incrementa conforme se incrementa la potencia utilizada en el depósito. El pico máximo de emisión en estas muestras (figura 4.9), se mantiene dentro del mismo rango de longitud de onda para todas ellas, notándose sólo un poco el desplazamiento de la muestra A3 depositada a 12 W que se incrementa ligeramente yéndose un poco hacia el rojo, para corroborar lo anterior, se presenta la figura 4.10 con la FL normalizada de las muestras A3 y A4 (muestras con mismo flujo y diferente potencia); en dicha figura puede notarse que existe un pequeño desplazamiento hacia el azul del pico de emisión con un incremento en la amplitud de la curva de la muestra depositada con mayor potencia.

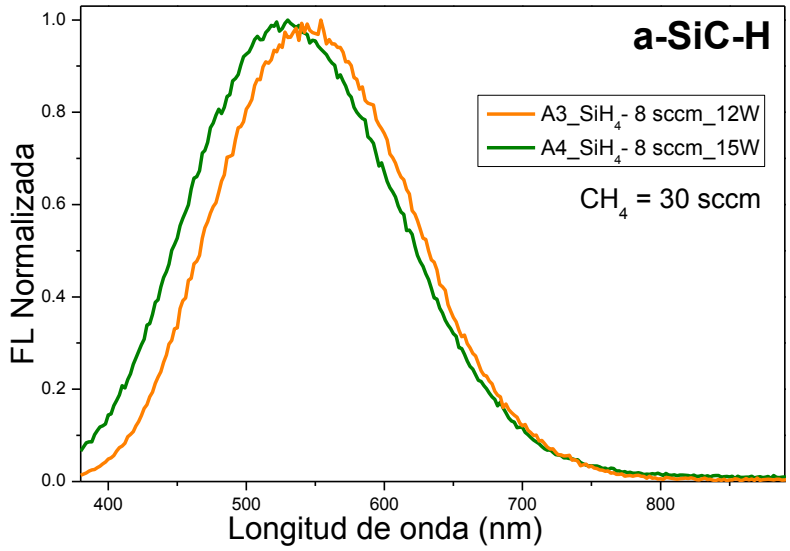

Figura 4.10. *Espectro de FL normalizado de muestras A3 y A4.*

Los espectros de FL de las muestras depositadas con diferentes flujos de silano se presenta en la Figura 4.12, teniendo flujos de silano de 4, 6 y 8 sccm, manteniendo constante el flujo de metano en 30 sccm y utilizando la misma potencia de 15 W para las muestras A4, A5 y A6; a la vez, se agregó la muestra A7 con una potencia de 12 W y un flujo de 6 sccm de silano, esto como parte del estudio para apreciar posibles diferencias entre las muestras.

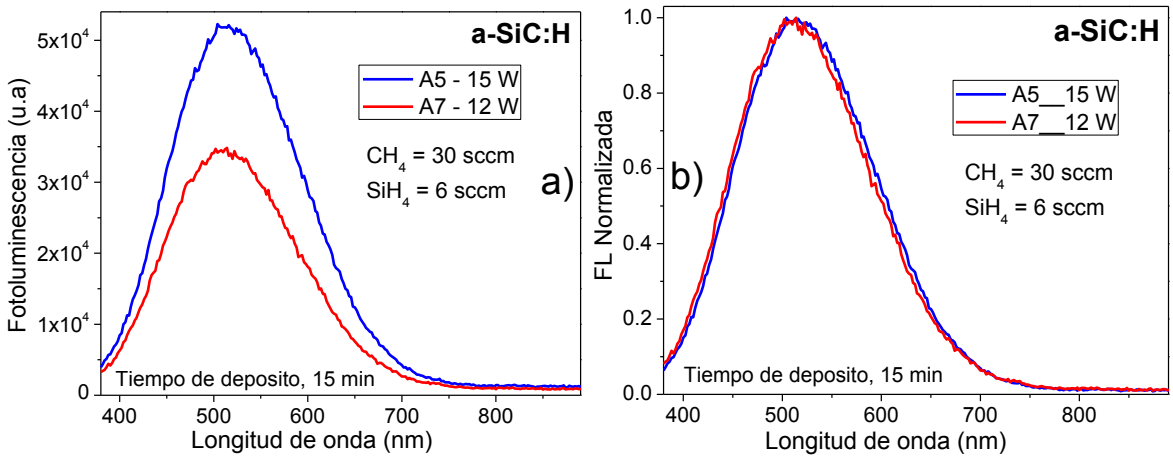

Figura 4.11. Espectro de PL de muestras de a-SiC:H depositadas con flujos de SiH_4 = 6 sccm y CH_4 = 30 sccm y potencias de 12 W y 15 W; a) sin normalizar y b) normalizada.

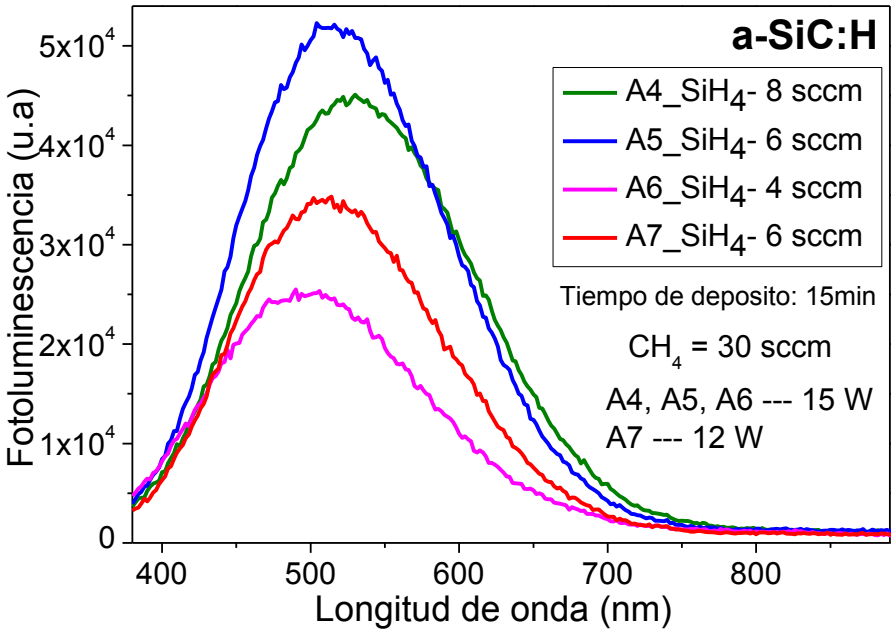

Figura 4.12. *Espectro de FL de muestras de a-SiC:H depositadas con diferentes flujos de silano.*

Un efecto encontrado en este análisis es un desplazamiento de los picos de emisión en función del flujo de silano, el pico máximo de emisión se desplaza presenta un corrimiento hacia el rojo al incrementar el flujo, no obstante, la forma y el ancho del pico de emisión no se modifican.

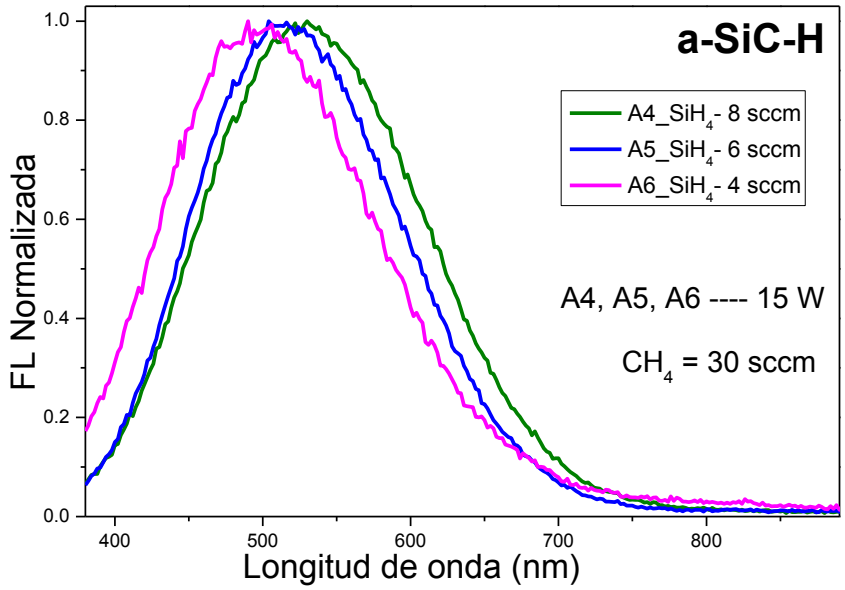

Figura 4.13. *Espectros de fotoluminiscencia de muestras con diferente flujo y misma potencia.*

Las muestras de la figura 4.13 exponen que el flujo de silano es un factor importante para modificar la posición del pico de emisión, notando que a medida que se incrementa el flujo de silano, los espectros de emisión se desplazan ligeramente hacia el rojo, adicionalmente se puede notar que se mantiene el ancho del pico de emisión.

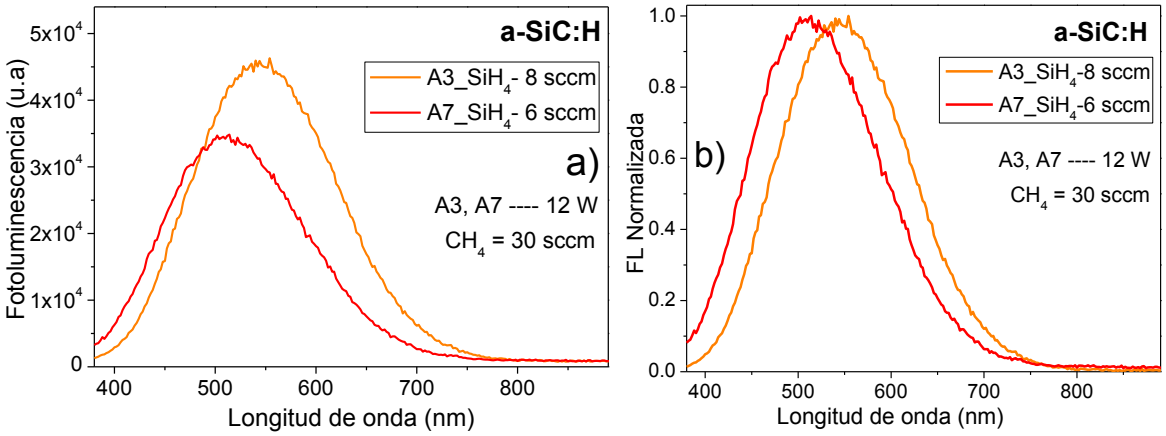

Figura 4.14. *Espectro de PL de muestras de a-SiC:H depositadas con diferentes flujos de SiH_4 y potencia de 12 W; a) sin normalizar y b) normalizada.*

Ahora es necesario hacer una comparación entre dos muestras para poder comprobar que el flujo de silano es crucial para la posición y la intensidad del pico de emisión. En la Figura 4.14 se presentan los resultados del espectro de FL de la muestra A3 y la muestra A7, las cuales fueron depositadas con la misma potencia (12 W) pero con un flujo de silano diferente, 8 y 6 sccm respectivamente. En esta figura es evidente el desplazamiento y la intensidad del pico de emisión como función el flujo de silano; mayor flujo de silano mayor intensidad de FL. Se ha observado que el flujo de silano y la potencia tienen una repercusión sobre la intensidad y la posición del espectro de FL, ahora es necesario comparar todas las muestras para analizar las películas que presentan la mayor y menor intensidad de FL. De acuerdo con la figura 4.15, la muestra A5 es la que presenta mayor

intensidad de FL. La muestra A1 es la que presenta la menor intensidad de FL, por lo cual, esta pobre FL hace que esta muestra sea poco deseada para la conversión de fotones, sin embargo, puede contribuir con información que determine que es lo que provoca esas características ópticas.

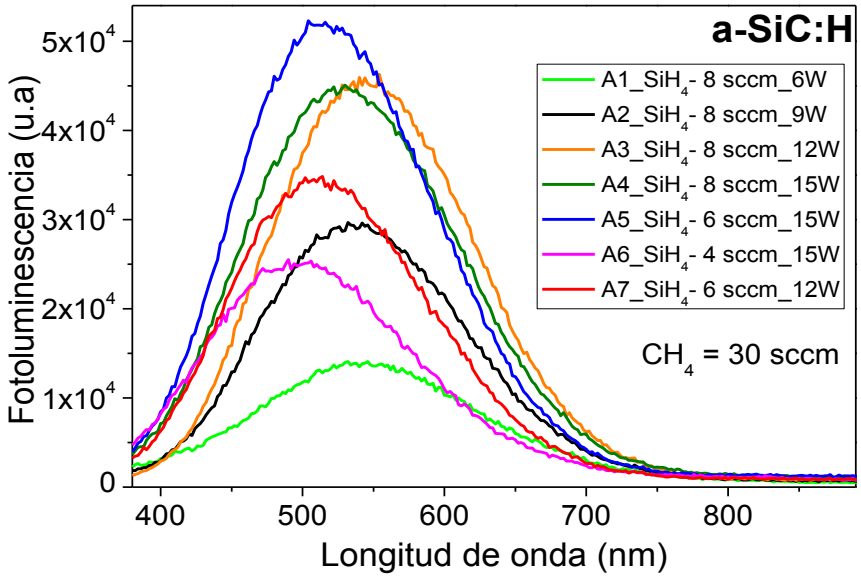

Figura 4.15. *Espectro de FL de las 7 películas de a-SiC:H.*

Después de señalar las muestras que tienen mejor y peor rendimiento de FL, es necesario estudiar las causas, partiendo por el análisis de la potencia y el flujo ya realizados. La muestra A1 fue depositada con un flujo de 8 sccm y una potencia de 6 W, esta película es la que presenta la intensidad de FL más baja debido a la baja potencia de depósito como ya se mencionó anteriormente. La segunda muestra con menor intensidad de FL es la A6, esta película fue depositada con 15 W y 4 sccm de flujo de silano, lo que muestra una dependencia en el flujo de silano para lograr un incremento de la intensidad. Las muestras A4 y A5 fueron depositadas con potencias y flujos altos, sin embargo, la muestra que presenta un una mayor intensidad es la muestra A5, dicha película fue depositada con la potencia más alta

(15 W) pero con un flujo de 6 sccm, en comparación con la muestra A4 que fue depositada con 15 W y el flujo más alto (8 sccm), lo que demuestra que debe existir una combinación correcta de flujo y potencia para obtener una muestra con excelentes propiedades de FL.

4.3 EDS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de la técnica de caracterización EDS, con esta técnica sabremos el contenido porcentual de los elementos presentes en cada muestra. La tabla 4.1 contiene los resultados obtenidos en esta técnica de caracterización, cada muestra presenta los valores de potencia y flujo de silano con los que fueron depositadas, además de los valores porcentuales de silicio, carbono y oxigeno de cada muestra analizada.

Muestra sobre silicio	**Potencia (W)**	**Flujo de SiH_4 (sccm)**	**Si Atómico (%)**	**C Atómico (%)**	**O Atómico (%)**	**Intensidad FL (U.A)**
A1	6	8	66.48	17.63	15.89	$1.43x10^4$
A2	9	8	59.33	22.64	18.04	$2.97x10^4$
A3	12	8	57.27	26.16	16.56	$4.61x10^4$
A4	15	8	51.93	33.51	14.56	$4.52x10^4$
A5	15	6	47.75	41.07	11.18	$5.25x10^4$
A6	15	4	55.67	37.94	6.38	$2.55x10^4$
A7	12	6	58.45	36.06	5.48	$3.47x10^4$

Tabla 4.1. *Resultados obtenidos de la técnica EDS.*

Para comenzar el análisis de los datos obtenidos, se presentan gráficos con muestras separadas para observar el comportamiento de los elementos dentro de las películas, en la primer figura (figura 4.16), se presentan las muestras que comparten el mismo flujo de silano durante su depósito pero que tienen diferente potencia, y se observa como la presencia de los elementos (Si, C y O) cambia cuando la potencia es incrementada en las muestras.

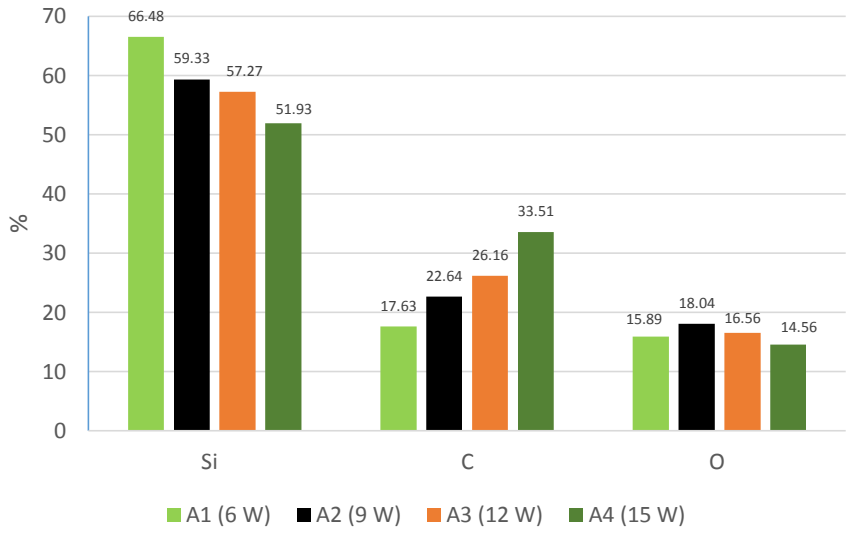

Figura 4.16. *Gráfica de elementos en películas con mismo flujo y diferente potencia.*

De acuerdo con la figura 4.16, se observa que el porcentaje de silicio disminuye cuando la potencia aumenta mientras que el porcentaje de carbono aumenta conforme se aumenta la potencia en el depósito de las películas. El porcentaje de oxigeno no presenta alguna tendencia en función de la potencia de depósito, así pues, se puede afirmar que la presencia de oxigeno se debe al oxigeno que existe en la cámara de depósito o al arrastre del silano.

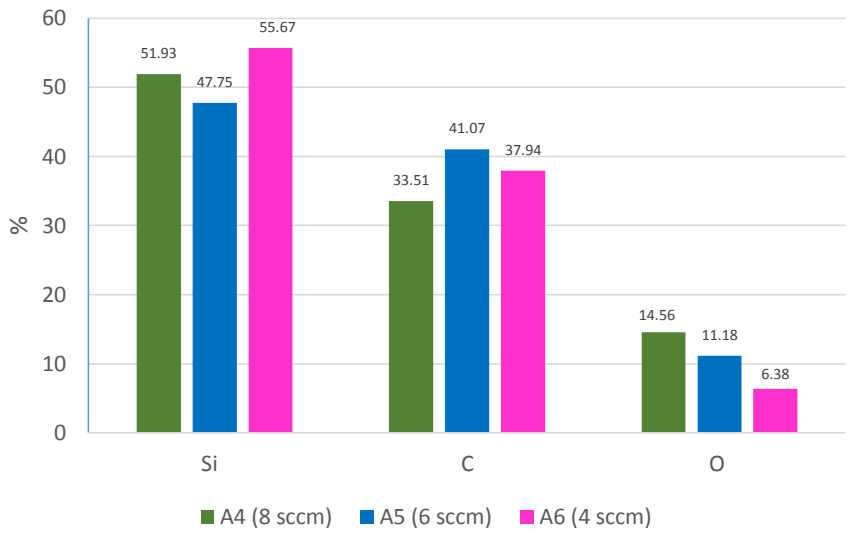

Figura 4.17. *Gráfica de elementos en películas con misma potencia y diferente flujo de silano.*

El porcentaje de silicio y carbono no depende del flujo de silano, en la figura 4.17 se observa que la concentración de estos elementos no presenta tendencia o dependencia de los diferentes flujos de silano. En esta misma figura podemos observar que el oxígeno muestra un decremento en su porcentaje al disminuir el flujo de silano. Finalmente se presenta una gráfica más con las muestras A3, A5 y A7 para corroborar que el comportamiento de los porcentajes de silicio, carbono y oxígeno en las muestras se da al variar la potencia o el flujo, principalmente se presenta la figura 4.18 para comprobar los puntos expuestos en este apartado.

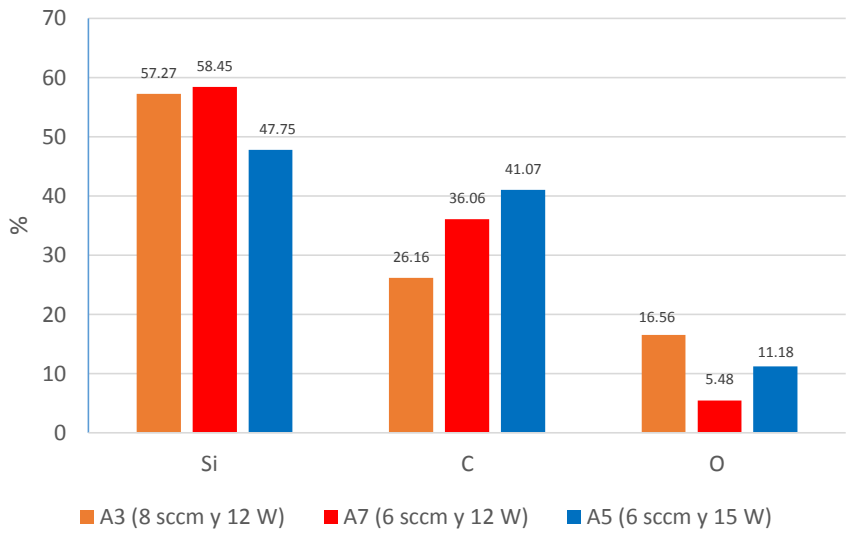

Figura 4.18. *Gráfica de elementos en películas A3, A5 y A7.*

Las muestras A5 y A7 comparten el flujo de silano durante el depósito, se observa que el decremento de silicio en las muestras se debe al incremento en la potencia durante el depósito, con estas muestras se resalta que el aumento en el porcentaje d carbono se da al aumentar la potencia. Con esta figura se comprueba que la concentración de carbono y silicio depende del incremento en la potencia

4.4 Comparación de técnicas de caracterización

Durante este apartado se hará una relación entre los resultados generados por las técnicas de caracterización, la comparación se realizará para obtener factores que intervienen en la creación de una película altamente fotoluminiscente además de analizar la estructura de dicha película. Para dar comienzo a la comparación de las técnicas se tomará la muestra con mayor intensidad de FL, muestra A5, presenta emisión en un rango de longitudes de onda de 380 nm a 730 nm; en la figura 4.19

se muestra el espectro de FL de esta muestra con una intensidad máxima de $5.25x10^4$.

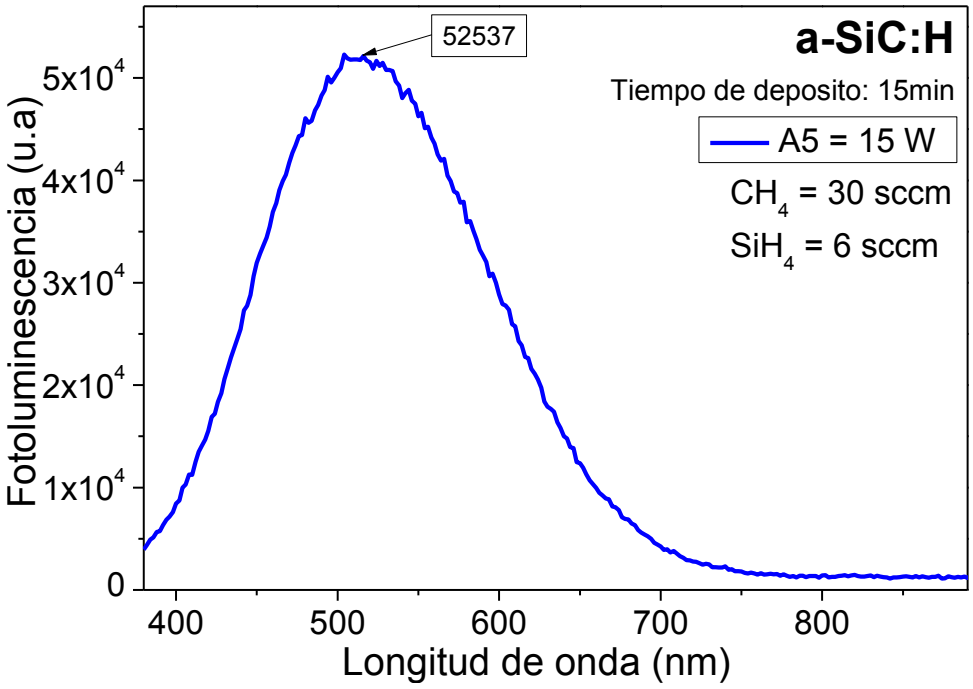

Figura 4.19. *Espectro de FL de la muestra A5.*

La muestra A5 se depositó con una potencia de 15 W, un flujo de 6 sccm de silano, 30 sccm de flujo de metano a una presión de .7 Torr durante 15 minutos. Estructuralmente esta película tiene la mayor concentración del enlaces Si-C, tiene una baja presencia del enlace Si-CH_2-Si, mientras que la concentración de enlaces Si-O-Si es prácticamente nula.

Así pues, de acuerdo con los resultados, un factor importante para obtener una alta FL es aumentar la presencia del enlace Si-C, además de la disminución del enlace Si-O-Si y se aprecia en la figura 4.20.

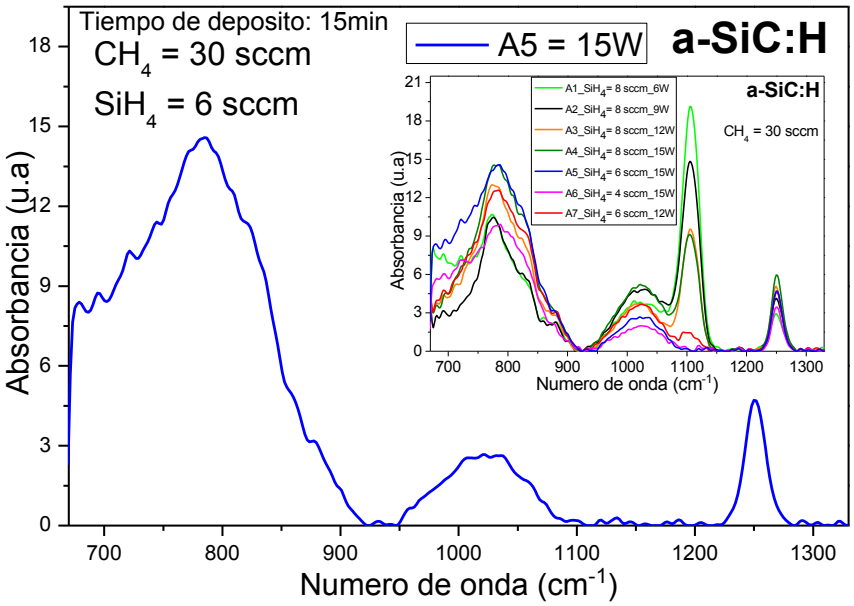

Figura 4.20. *Espectro de absorbancia FTIR de la muestra A5.*

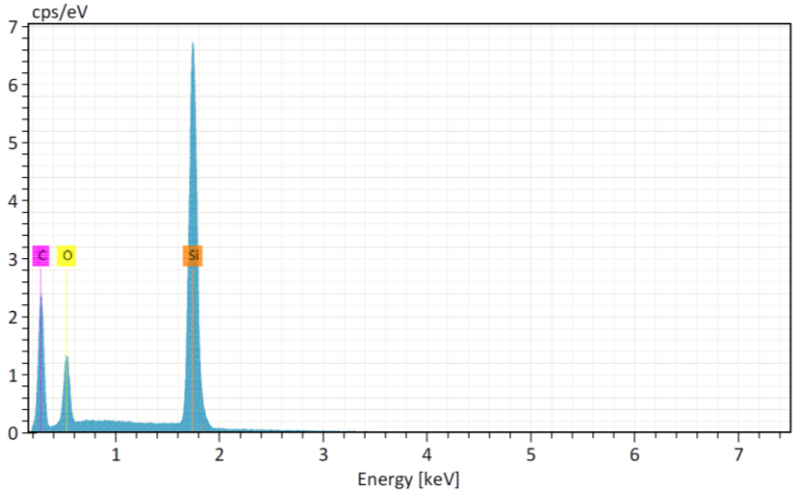

Figura 4.21. *Gráfico de los valores de la muestra A5 obtenidos en la técnica EDS*

En la tabla 4.21 se presentan los valores obtenidos por EDS de la muestra A5 y A1 para comparar el comportamiento de las muestras con mayor y menor intensidad de FL; los valores de la muestra A5 se presentan de manera gráfica en la figura 4.21 según lo obtenido en mediante EDS para ser comparados con el espectro FTIR. Para la muestra A5 se observa que el porcentaje de carbono es el valor más alto registrado en la tabla 4.1, mientras tanto el porcentaje de silicio

disminuye bastante llegando a ser el valor más bajo dentro de la tabla. El porcentaje de oxígeno baja con respecto a las primeras muestras pero no es el valor más bajo. Lo contrario ocurre en la muestra A1 que tiene baja intensidad de FL, presenta la mayor concentración de silicio, el valor más bajo de carbono y porcentaje atómico medio de oxígeno.

Muestra sobre silicio	**Potencia (W)**	**Flujo de SiH_4 (sccm)**	**Si Atómico (%)**	**C Atómico (%)**	**O Atómico (%)**	**Intensidad FL (U.A)**
A1	6	8	66.48	17.63	15.89	$1.43x10^4$
A5	15	6	47.75	41.07	11.18	$5.25x10^4$

Tabla 4.2. *Tabla con valores de las muestras A5 y A1 obtenidos en la técnica EDS.*

Según la comparación de los resultados de las técnicas EDS y FTIR, se aprecia una mayor concentración de enlaces Si-C en la muestra A5 con una baja presencia del enlaces Si-O-Si, lo que indica que la disminución en la concentración de silicio cantidad de silicio se debe a la eliminación de enlaces Si-O y de enlaces $Si-CH_2$, concentrándose principalmente en la creación de enlaces Si-C, mismos que permiten la formación de una red amorfa del carburo de silicio, lo que beneficia la intensidad de fotoluminiscencia. Finalmente de este análisis se puede determinar que la incorporación de oxígeno a las películas no beneficia la emisión de luz. Mientras que la presencia de oxígeno se asocia al arrastre de silano pues con flujos altos de silano se obtiene una película con concentraciones altas de este elemento.

Conclusiones

Examinando los espectros obtenidos mediante FTIR podemos resaltar algunos puntos importantes observados, el primero es la presencia de diferentes elementos en las películas de a-SiC:H como silicio, carbono, oxígeno e hidrogeno; seguido a este punto, se observa una variación en las bandas de absorción de las diferentes muestras, siendo las más importantes las bandas de los enlaces Si-C, Si-CH_2 y Si-O-Si. El aumento en la intensidad de la banda de absorción correspondiente al enlace Si-O-Si stretching es muy grande, este aumento se debe al aumento en el flujo de silano durante el depósito dando como resultado un aumento en esta banda de absorción. La intensidad en la banda de absorción perteneciente al enlace Si-CH_2 es función del flujo de silano, teniendo que a mayor flujo de silano existe un incremento en esta banda de absorción. Finalmente se observa que la banda de absorción del enlace Si-C incrementa cuando la potencia de depósito y el flujo de silano son altas ya que la baja en cualquiera de los dos valores ocasionará una disminución en la concentración de este enlace.

En la técnica de caracterización por fotoluminiscencia se puede hacer un resumen de las observaciones hechas en este apartado diciendo que la intensidad de FL aumenta cuando se aumenta la potencia durante el depósito. Mientras que se puede obtener un desplazamiento del pico de emisión al variar el flujo de silano. Sin embargo la película con mejor respuesta se obtuvo con un potencia de 15 W y un flujo de silano de 6 sccm (características de la muestra A5). Con lo que se observa que no existe una dependencia total en la potencia o en el flujo de silano,

más bien se necesita una combinación de ambos valores para obtener una película con buena intensidad de fotoluminiscencia.

Los datos registrados por la técnica de caracterización por EDS, muestra que la muestra con mayor FL es aquella que tiene un bajo porcentaje de silicio y un alto porcentaje de carbono, la concentración de oxígeno debe mantenerse lo más baja posible. Un aspecto importante para obtener muestras con alta intensidad de FL es tener una baja concentración de enlaces Si-O-Si.

Trabajo Futuro

Se debe buscar ampliar el rango en las variables de depósito, por ejemplo, obtener muestras con flujos de silano de 6 sccm con potencias superiores a 15 W con la intención de incrementar la intensidad de FL. Es importante buscar una caracterización superficial y en el bulto, técnicas como Microscopía de Fuerza Atómica y Microscopía Electrónica de Barrido serían de buena ayuda. Aunque normalmente los materiales amorfos se dañan con los tratamientos térmicos, no se tiene información del comportamiento de este tipo de muestras para este tipo de tratamientos, tarea que se propone se pueda realizar en un trabajo futuro.

Índice de figuras

Figura 3.1. Esquema FTIR. 17
Figura 3.2. Esquema de Fotoluminiscencia. 22
Figura 3.3. Ejemplo de espectro EDS con la presencia de algunos elementos. 27
Figura 4.1. Espectro de absorbancia IR de muestras de a-SiC:H depositadas con diferentes potencias: a) Huella dactilar de la muestra, b) Región de diagnóstico de la muestra. 40
Figura 4.2. Espectro de absorbancia IR de muestras de a-SiC:H depositadas con diferentes flujos de silano: a) Huella dactilar, b)Región de diagnóstico. 42
Figura 4.3. Huella digital del espectro de absorbancia IR de las siete muestras. 44
Figura 4.4. Espectro de absorbancia IR de muestras de a-SiC:H depositadas a 6 sccm silano con diferentes potencias. 45
Figura 4.5. Espectro de absorbancia IR de muestras de a-SiC:H depositadas a 12 W con diferentes flujos de silano. 46
Figura 4.6. Comparación de espectros de absorbancia IR de las muestras A3, A5 y A7. 47
Figura 4.7. Acercamiento del espectro de absorbancia IR para analizar el enlace de Si-CH2-Si. 48
Figura 4.8. Acercamiento del espectro de absorbancia IR para analizar el enlace de Si-C 49
Figura 4.9. Espectro de FL de muestras de a-SiC:H depositadas con flujos de SiH_4=8 sccm, CH_4=30 sccm y diferentes potencias en el sistema MVS. 51
Figura 4.10. Espectro de FL normalizado de muestras A3 y A4. 52
Figura 4.11. Espectro de PL de muestras de a-SiC:H depositadas con flujos de SiH_4 = 6 sccm y CH_4 = 30 sccm y potencias de 12 W y 15 W; a) sin normalizar y b) normalizada. 52
Figura 4.12. Espectro de FL de muestras de a-SiC:H depositadas con diferentes flujos de silano. 53
Figura 4.13. Espectros de fotoluminiscencia de muestras con diferente flujo y misma potencia. 53
Figura 4.14. Espectro de PL de muestras de a-SiC:H depositadas con diferentes flujos de SiH_4 y potencia de 12 W; a) sin normalizar y b) normalizada. 54
Figura 4.15. Espectro de FL de las 7 películas de a-SiC:H. 55
Figura 4.16. Gráfica de elementos en películas con mismo flujo y diferente potencia. 57
Figura 4.17. Gráfica de elementos en películas con misma potencia y diferente flujo de silano. 58
Figura 4.18. Gráfica de elementos en películas A3, A5 y A7. 59
Figura 4.19. Espectro de FL de la muestra A5. 60
Figura 4.20. Espectro de absorbancia FTIR de la muestra A5. 61
Figura 4.21. Gráfico de los valores de la muestra A5 obtenidos en la técnica EDS 61

Índice de tablas

TABLA 3.1. DEPÓSITO DE A-SIC:H MEDIANTE HORNO RF-PECVD (13.56 MHZ) A 150 ° C. ... 37
TABLA 4.1. RESULTADOS OBTENIDOS DE LA TÉCNICA EDS. ... 56
TABLA 4.2. TABLA CON VALORES DE LA MUESTRA A5 OBTENIDOS EN LA TÉCNICA EDS. ... 62

Bibliografía

[1] Q. H. J. Shockley William, «Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells,» *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS,* vol. 32, nº 3, March 1961.

[2] K. E. Y. H. W. W. a. E. D. D. Martin A. Green, «Solar cell efficiency tables (version 49),» *PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS,* vol. 23, pp. 2-3, 2016.

[3] Y. y. G. M. M. L. Gurevich, Fenómenos de contacto y sus aplicaciones en celdas solares, México: FCE, ICyTDF, 2010.

[4] G. P. A. M. F. S. A. A. Y. J. L. F. P. B. L. P. Zhizhong Yuan, «Silicon nanocrystals as a photoluminescence down shifter for solar cells,» *Solar Energy Materials & Solar Cells,* pp. 1,2, 6 January 2011.

[5] B. Jazizadeh, Stoichiometric Hydrogenated Amorphous Silicon Carbide Thin Film Synthesis Using DC-Saddle Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, Toronto, Canada: Graduate Department of Electrical and Computer Engineering University of Toronto, 2013.

[6] J. C. O. L. S. J. J. M. D. M. J. A. L. Israel Vivaldo, «Study of the photon down-conversion effect produced,» *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH,* pp. 2,3, 15 August 2016.

[7] C.-C. Yang, Hydrogenated Amorphous Silicon Carbide Prepared using DC Saddle Field PECVD for Photovoltaic Applications, Toronto, Canada: Graduate Department of Electrical and Computer Engineering University of Toronto, 2011.

[8] L. M. M. Huamán, Producción y caracterización óptica de películas delgadas amorfas de SiC y SiC:H mediante pulverización catódica de radiofrecuencia, Lima, Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2012.

[9] J. C. P. K.-H. Fan, Silicon Cardbide Nanostructures, Switzerland: Springer International Publishing, 2014.

[10] H. J. M. I. D. T. G. N. M. E. M. A. Zhu F., Amorphous silicon carbide photoelectrode for hydrogen production from water using sunlight, Solar Energy Book, 2010.

[11] .. Gherardt R, Properties and aplications of silicon carbide, InTech, 2011.

[12] P. N. Jacques Isaac Pankove, «Amorphous Silicon-Amorphous Silicon Cardbide Photovoltaic Device». United States Patent Patente 4109271, 22 August 1978.

[13] D. K. Schroder, Semiconductor material and device characterization, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

[14] Materials Evaluation and Engineering, Inc., Handbook of Analytical Methods for Materials, Playmouth, MN, USA: MEE, 2014.

[15] B. Hafner, Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer, Minnesota, USA: Characterization Facility, University of Minnesota.

[16] A. Ahnood, Silicon Thin Films for Mobile Energy Electronics, London: University College London.

[17] D. C. y. S. G. Skee, «: Limpieza de sustratos de oblea de contaminación de metales manteniendo a su vez la suavidad de la». España Patente 2252776, 16 05 2006.

[18] J. M. B. A. G. &. O. L. S. Oviedo-Salazar, «Historia y Uso de Energías Renovables,» *International Journal of Good Conscience,* pp. 4-5, Abril 2015.

[19] M. A. Arturo, La electricidad que viene del sol : una fuente de energía limpia, México,DF: CINVESTAV-IPN, 2003.