

# Estudio de las características estructurales y de estabilidad del silicioamorfo hidrogenado ( a-Si:H )

Aldo C. Firpo y Roberto D. Arce

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)

(Universidad Nacional del Litoral - CONICET)

Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

(e-mail: rarce@intec.unl.edu.ar)

Se estudió la influencia de las condiciones de deposición de muestras de a-Si:H sobre la estabilidad, caracterizada por la susceptibilidad de Staebler-Wronski ( $C_{sw}$ ), y sobre aspectos estructurales medibles en términos de defectos, como el ancho de la cola de banda de valencia,  $E_u$ , y la densidad total de defectos,  $N_d$ . Los resultados resultan en apoyo al modelo de "vidrio de hidrógeno" propuesto por Street.

We have studied the influence of the deposition conditions on a-Si:H properties. We have studied the stability and the structural aspects quantified in terms of defects, such as the valence band tail width,  $E_u$ , and the total density of defects  $N_d$ . The stability has been evaluated from the Staebler-Wronski susceptibility ( $C_{sw}$ ). The results are in agreement with the Hydrogen glass model proposed by Street.

## Introducción

Una condición indispensable para alcanzar altas eficiencias de conversión en celdas fotovoltaicas construidas con silicio amorfo hidrogenado ( a-Si:H ) es que la densidad de defectos en la banda prohibida sea pequeña, dado que los estados de defecto actúan como trampas y centros de recombinación.

Una de las técnicas más usadas para estudiar estados de defecto en el volumen de un material intrínseco es el método de fotocorriente constante (CPM<sup>1</sup>, Constant Photocurrent Method) que permite determinar la densidad de defectos cargados ( $D^-$ ) y neutros ( $D^0$ ). La densidad total de defectos por unidad de volumen,  $N_d$ , se obtiene integrando el coeficiente de absorción experimental,  $\alpha_{exp}$ , y sustrayendo la contribución debida a la absorción extrapolada de la cola de Urbach, (área sombreada, figura 1).

$$N_d = cte \times \int (\alpha_{exp} - \alpha_u) dE \quad (1)$$

Donde  $\alpha_u$  es el coeficiente de absorción en la región de Urbach cuyo comportamiento está dado por:

$$\alpha_u(E) = \alpha_0 \exp(E / E_u) \quad (2)$$

Siendo  $\alpha_0$  una constante y  $E_u$  la "energía de Urbach", que constituye una medida del ancho de la cola de banda de valencia y es también una medida del desorden estructural<sup>2</sup>.

Otra faceta importante que presenta el a-Si:H es la de su estabilidad. La exposición prolongada de una película de a-Si:H a iluminación intensa modifica las propiedades electrónicas, produciendo una disminución de la eficiencia de las celdas solares construidas con este material. Este fenómeno conocido con el nombre de efecto "Staebler-Wronski" (ESW<sup>3</sup>), consiste en la aparición de cambios metaestables fotoinducidos en la conductividad a oscuras, densidad de espines y fotoconductividad (ver figura 2), entre otros. Es importante minimizarlo, para obtener celdas de eficiencia estable. Para cuantificar la degradación se utilizó la susceptibilidad de Staebler y Wronski ( $C_{sw}$ )

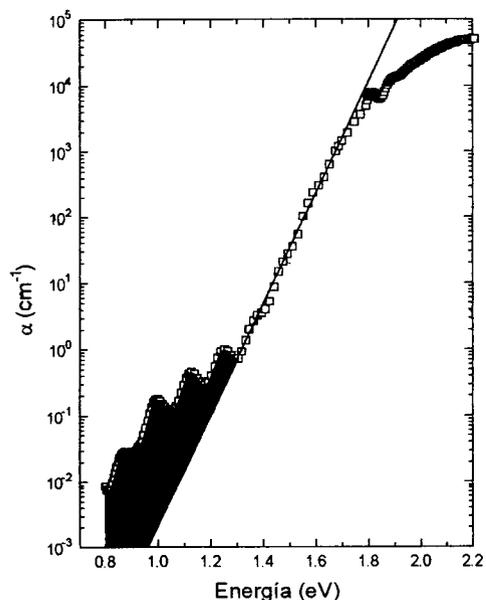


Figura 1: Coeficiente de absorción en función de la energía

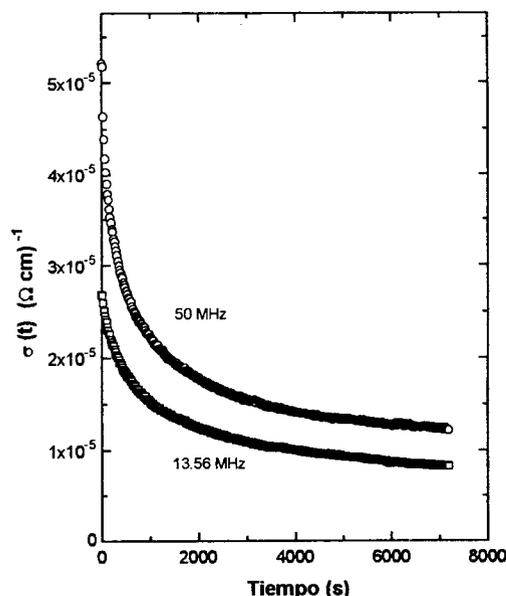


Figura 2: Fotoconductividad versus tiempo de iluminación

que responde al modelo de Stutzmann, Jackson y Tsai<sup>4</sup> ( Figura 3 ). El  $C_{sw}$  es la probabilidad de que una recombinación no radiativa produzca un defecto. De acuerdo con este modelo la dependencia de la fotoconductividad,  $\sigma(t)$ , en el tiempo está dada por:

$$\sigma(t)^{-3} - \sigma(t=0)^{-3} \propto C_{sw} t / G \quad (3)$$

donde  $G$  es la tasa de generación de portadores. En este trabajo queremos examinar la influencia de las variables operacionales de deposición sobre los parámetros antes mencionados.

### Experimental

Se depositaron ocho muestras mediante la técnica de deposición química en fase vapor asistida por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Technique, PECVD), en un reactor con acoplamiento capacitivo. Los parámetros modificados fueron la frecuencia de excitación del plasma y la dilución de hidrógeno en la mezcla de gases. Los films fueron depositados sobre sustratos Corning 7059, para mediciones de propiedades ópticas y de transporte, y sobre silicio cristalino para estudios

de espectroscopía IR. Las condiciones operacionales para cada conjunto de muestras se puede encontrar en la tabla I

Tabla I : Condiciones de deposición para las diferentes muestras

Frec. R.F. (MHz)	13.56	50
pot. (mW/cm <sup>2</sup> )	19	13
Temp. sust. (°C)	205	220
$Q_{H_2} / (Q_{H_2} + Q_{SiH_4})$	0 - 0.40	0 - 0.40
Tasa de Dep. (Å/seg)	3	2

Las mediciones de fotoconductividad fueron realizadas a temperatura ambiente, usando una configuración planar con una separación de 1 mm. entre dos electrodos de grafito coloidal, entre los que fue aplicada una diferencia de potencial de 90 Volts. El coeficiente de absorción, en la región intrínseca fue medido por espectroscopía UV-VIS-NIR y en la región extrínseca por medio del método de CPM.

### Resultados y Discusiones

En la Figura 1 se puede observar el coeficiente de absorción en función de la energía de una de

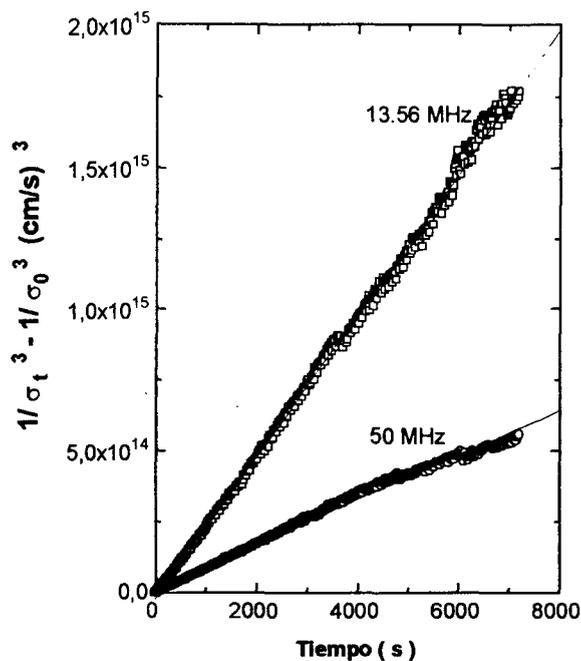


Figura 3:  $\sigma(t)^{-3} - \sigma(t=0)^{-3}$  como función del tiempo de iluminación

las muestras de la serie. Se pueden distinguir tres regiones: Una región de alta absorción ( $\alpha > 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , región intrínseca) que es debida a transiciones entre estados extendidos de ambas bandas. Una región de absorción media, ( $10^1 < \alpha < 10^3$ , región extrínseca de Urbach), que corresponde a transiciones entre estados poco localizados en la cola de la banda de valencia y estados extendidos en la banda de conducción. Esta región tiene un comportamiento exponencial (ecuación 2). Por último una región de baja absorción ( $\alpha \leq 10^1 \text{ cm}^{-1}$ , también correspondiente a la región extrínseca) corresponde a transiciones desde estados de defecto a la banda de conducción.

El incremento de la densidad de estados en el gap (durante la iluminación) causa un aumento de la tasa de recombinación a través de estos nuevos estados produciendo una disminución en la fotoconductividad como se puede ver en la figura 2. En la Figura 3 se observa la fotoconductividad como función del tiempo de iluminación de acuerdo a la ecuación 3. Se puede observar que ambas muestras, verifican el modelo de Stutzmann, Jackson y Tsai. Las pendientes de las líneas rectas en la Figura 3 es proporcional a  $C_{sw}$ , y puede tomarse como

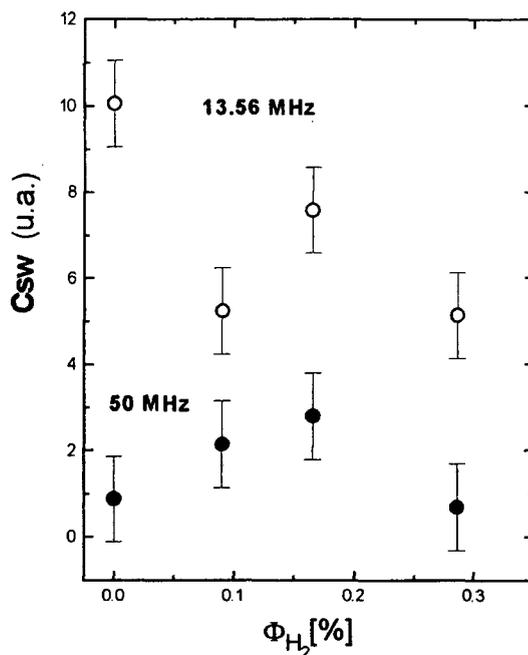


Figura 4:  $C_{sw}$  versus flujo de  $H_2$

valor representativo de la estabilidad de la muestra en unidades arbitrarias.

La susceptibilidad de Staebler - Wronski  $C_{sw}$  en función de la dilución con  $H_2$  se puede observar en la Figura 4. La tendencia es clara para la serie de 13.56 MHz, el  $C_{sw}$  disminuye con la dilución de hidrógeno, en la serie de 50 Mhz, en cambio,  $C_{sw}$  es independiente de la dilución con hidrógeno y presenta valores menores que la serie de 13.56 MHz., dentro del rango estudiado y el error experimental.

En la Figura 5, observamos la relación de áreas entre el pico de 2100 y 2000  $\text{cm}^{-1}$ , obtenidos a partir del espectro infrarrojo, en función de la dilución con hidrógeno.

La banda centrada en  $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$  está asociada a osciladores Si-H localizados el volumen del material<sup>5</sup>, mientras que la banda centrada en  $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a osciladores Si-H o Si- $H_2$  cerca de la superficie interna de microcavidades<sup>5</sup> o volúmenes libres. Así  $R$  es una medida de la densidad de microcavidades usualmente denominada relación de microestructura. Como se observa  $R$  depende de  $\Phi_{H_2}$  y de la frecuencia en forma similar al  $C_{sw}$ . Es decir que los materiales más estables son los que presentan menor densidad de

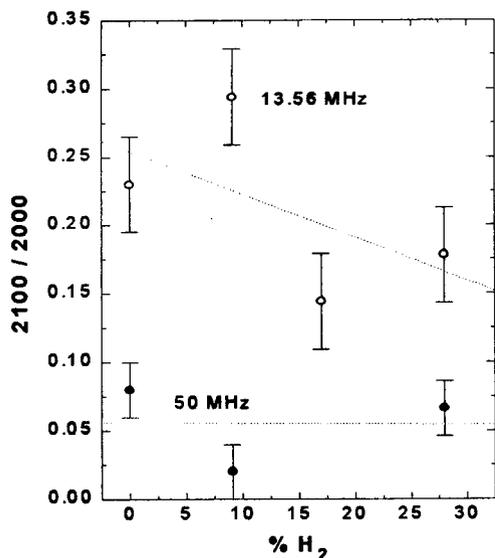


Figura 5: R en función de la proporción de hidrógeno

microcavidades. La serie de 13.56 MHz fue depositada con mayor tasa que la serie de 50 MHz, esto conduce a un valor más grande de  $R^6$  y por lo tanto a mayor difusión del hidrógeno desde la superficie interna de los volúmenes libres durante la iluminación, produciendo defectos por el rompimiento de enlaces débiles Si-Si. La correlación entre microestructura y estabilidad puede interpretarse entonces en términos de un modelo microscópico que asigna un rol importante a la difusión del hidrógeno (modelo de "vidrio de hidrógeno" debido a Street<sup>7</sup>).

Por otro lado, no se encontró correlación de estos parámetros con aspectos estructurales medibles en términos de defectos como  $E_U$  y  $N_d$ . En la tabla II se presentan los valores obtenidos para las dos series de muestras.

### Conclusiones

Se ha encontrado que la susceptibilidad de Staebler y Wronski presenta una correlación con la microestructura del material y que el papel del hidrógeno en el mecanismo de degradación es preponderante aunque estos parámetros no se relacionen en forma directa con Eu ni Nd. Los resultados obtenidos en este trabajo, desde el

$[\phi_{H_2}]$ (%)	Frec. (MHz)	Eu (meV)	Nd (estados/cm <sup>3</sup> )
.000	13.56	54	$2.92 \times 10^{15}$
.090	13.56	56	$2.58 \times 10^{16}$
.166	13.56	53	$6.38 \times 10^{15}$
.286	13.56	53	$6.75 \times 10^{15}$
.000	50.00	57	$7.66 \times 10^{15}$
.090	50.00	50	$3.52 \times 10^{15}$
.166	50.00	63	$1.67 \times 10^{16}$
.286	50.00	55	$12.06 \times 10^{16}$

Tabla II: Resultados obtenidos de las mediciones de CPM

punto de vista de la cinética de degradación como en el de las características microestructurales de los defectos fotogenerados, resultan en apoyo tanto del modelo de Stutzmann, Jackson y Tsai como del de "vidrio de hidrógeno" de Street<sup>7</sup>.

### Referencias

- 1 - M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, Z. Kozisek, O. Stika y A. Triska; Solar Energy Materials **8**, 411 (1983)
- 2 - Amorphous and Liquid Semiconductors, editado por J. Yauc, Plenum Press pp173 (1974).
- 3 - D.L. Staebler and C.R. Wronski; Appl. Phys. Lett. **31**, 292 (1977)
- 4 - M. Stutzmann, W.B. Jackson y C.C. Tsai; Phys. Rev. **B32**, 63 (1985).
- 5 - R.R. Koropecski, F. Alvarez y R. Arce; J. Appl. Phys. **54**, 69 (1991).
- 6 - S. Guha, J. Yang, Scott J. Jone, Yan Chen y D.L. Williamson; Appl. Phys. Lett. **61**, 1444 (1992).
- 7 - "Hydrogenated amorphous silicon", R.A. Street, Ed. R.W. Cahn, Cambridge University. Press (1991).