

Efectos Provocados por Recocido sobre la Estabilidad del Silicio Amorfo Hidrogenado

J. A. SCHMIDT, R. ARCE, R. R. KOROPECKI, y R. H. BUITRAGO.

INSTITUTO DE DESARROLLO TECNOLÓGICO PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA, INTEC (UNL-CONICET)
GÜEMES 3450 - (3000) SANTA FE - ARGENTINA
e-mail: jschmidt@intec.unl.edu.ar

Abstract

We performed isothermal annealing on a hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) sample deposited at low temperature in a glow discharge reactor. In order to change the hydrogen bonding configuration without affecting the silicon structure we choose a relatively low annealing temperature. We studied the dependence on the annealing time of the dark conductivity, photoconductivity, light induced degradation of the photoconductivity, optical gap, vibrational spectra and subgap defect density. As the annealing time increased we found an increase in the dark conductivity activation energy. This shift of the dark Fermi level towards the valence band was correlated with the growth of a peak in the density of states below midgap. From the vibrational spectra we obtained the microstructure parameter, which is indicative of the amount of hydrogen bonded as polihydrides and/or to some sort of internal surface. We used the bond-breaking model to fit photoconductivity decay as a function of illumination time, and we found a correlation between the Staebler-Wronski susceptibility and the microstructure parameter. This would mean that the stability of the material concerning light-induced degradation is related to the way hydrogen is attached in the amorphous network.

Resumen

Realizamos recocidos isotérmicos sobre una muestra de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) depositada a baja temperatura en un reactor de descarga luminiscente. Para cambiar la configuración en que se enlaza el hidrógeno sin afectar la estructura de la red de silicio elegimos una temperatura de recocido relativamente baja. Estudiamos la dependencia con el tiempo de recocido de la conductividad a oscuras, la fotoconductividad, la degradación de la fotoconductividad inducida por luz, el gap óptico, el espectro vibracional y la densidad de estados en el gap. A medida que aumentamos el tiempo de recocido, encontramos un incremento en la energía de activación de la conductividad a oscuras. Este corrimiento del nivel de Fermi hacia la banda de valencia se correlacionó con el crecimiento de un pico en la densidad de estados por debajo del centro del gap. A partir del espectro vibracional obtuvimos el parámetro de microestructura, el cual es indicativo de la cantidad de hidrógeno ligado como polihidruros y/o ligado a algún tipo de superficie interna. Usamos el modelo de "bond-breaking" para ajustar el decaimiento de la fotoconductividad con el tiempo de iluminación, y encontramos una correlación entre la susceptibilidad de Staebler-Wronski y el parámetro de microestructura. Esto estaría indicando que la estabilidad del material, en lo que se refiere a degradación inducida por luz, está relacionada con la forma en que el hidrógeno se liga dentro de la red amorfa.

Introducción:

La formación de defectos metaestables inducidos por iluminación es un factor que limita seriamente el uso masivo del silicio amorfo hidrogenado en aplicaciones fotovoltaicas.¹⁻⁵ Uno de los modelos que explica el decaimiento de la fotoconductividad con el tiempo de iluminación postula la ruptura de enlaces débiles Si-Si (modelo de 'bond breaking')² inducida por transiciones no-radiativas en recombinaciones

entre estados de cola de banda. El parámetro que caracteriza la estabilidad del material en el marco de este modelo es el coeficiente de susceptibilidad de Staebler-Wronski (C_{sw}) que mide la eficiencia promedio con que las transiciones no radiativas crean defectos. La estabilización de estos defectos se presume que ocurre con la participación de átomos de hidrógeno, los cuales influyen en la estabilidad del material tanto por su concentración como por su posición dentro de la red de silicio.⁴⁻⁶

En este trabajo estudiamos la influencia sobre la estabilidad del material de la forma en que se enlaza el hidrógeno dentro de la red. Para ello preparamos una muestra con un alto contenido de hidrógeno, y realizamos recocidos isotérmicos a una temperatura suficientemente alta como para provocar el movimiento del hidrógeno, pero suficientemente baja como para mantener intacta la estructura de la red de silicio.⁷ Estudiamos la relación entre propiedades de transporte, degradación inducida por luz, estados de defecto, absorción óptica y espectro vibracional, en función del tiempo de recocido.

Procedimientos Experimentales:

Las muestras fueron preparadas por deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD), en un reactor de descarga luminiscente operado a 13.56 MHz. Se depositaron muestras sobre vidrio para realizar mediciones de conductividad y de espectroscopia UV-Vis-NIR, y sobre silicio cristalino para mediciones de espectroscopia infrarroja. Para evitar efectos derivados de las condiciones de depósito, las mediciones para distintos tiempos de recocido se realizaron subsecuentemente sobre una misma muestra.

Los recocidos se realizaron a una temperatura de 300 °C, en atmósfera de helio para evitar la oxidación. Los tiempos totales de recocido fueron: 0, 900, 2700, 6300, 13500 y 27900 segundos. Después de cada etapa de recocido, se realizaron mediciones de conductividad en función de temperatura, decaimiento de la fotoconductividad en función del tiempo de iluminación, coeficiente de absorción, y espectro vibracional. Las mediciones de conductividad a oscuras y fotoconductividad se realizaron bajo vacío (mejor a 10⁻⁶ Torr.). La conductividad a oscuras se midió en función de la temperatura a medida que la muestra se enfriaba a una velocidad de 2 °C/min desde 170 hasta 25 °C. Los experimentos de decaimiento de la fotoconductividad con el tiempo de iluminación se realizaron a temperatura ambiente, usando una intensidad de 57 mW/cm² durante 2 h. A partir de las mediciones de transmitancia óptica

se obtuvo el coeficiente de absorción a energías mayores que el 'gap',⁸ el índice de refracción y el espesor.⁹ El espectro de transmitancia infrarroja sirvió para determinar el contenido total de hidrógeno en la muestra,¹⁰ y también para tener un indicio de la forma en que el hidrogeno estaba ligado en la red de silicio. También se obtuvo el parámetro de microestructura (R),¹¹ definido como la relación entre la intensidad integrada de la banda de absorción de 2070-2100 cm⁻¹ sobre la suma de las intensidades integradas de las bandas de 2000 y 2070-2100 cm⁻¹.

La medición del coeficiente de absorción para energías menores al gap se realizó usando el método de la fotocorriente constante (CPM).¹²⁻¹⁴ Al espectro de absorción así obtenido se le aplicó un procedimiento de deconvolución¹³ para obtener la densidad de estados (DOS) en función de la energía.

Resultados:

La dependencia con temperatura de la conductividad a oscuras (σ_d) fue monitoreada a medida que el tiempo de recocido aumentaba desde t=0 (estado inicial) hasta 27900 s. Las curvas de conductividad en función de temperatura fueron ajustadas con la expresión:

$$\sigma_d = \sigma_0 \exp(-E_{a,d}/kT) \quad [1]$$

donde $E_{a,d}$ es la energía de activación de la conductividad a oscuras, k es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. En la figura 1 se muestra la variación con el tiempo de recocido de la conductividad a oscuras (a temperatura ambiente) y de la energía de activación.

La variación de la fotoconductividad (σ_{ph}) en función del tiempo de iluminación fue ajustada con la función que surge del modelo de 'bond breaking':²

$$[\sigma_{ph}(t_{ls})]^{-3} - [\sigma_{ph}(0)]^{-3} = C'_{sw} t_{ls} / G \quad [2a]$$

$$C'_{sw} = 3(C_{sw} A_i / A_n A_p D^3), \quad [2b]$$

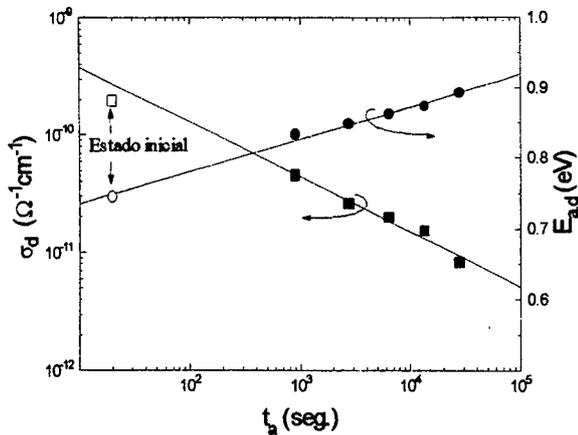


Figura 1: Conductividad a oscuras a temperatura ambiente (cuadrados) y energía de activación de la conductividad a oscuras (círculos) en función del tiempo de recocido. Los símbolos abiertos corresponden al estado inicial (recocido a 170 °C por 1 h). Los ajustes no incluyen los puntos iniciales.

donde t_{is} es el tiempo de iluminación, G es la generación, y C'_{sw} es una constante que involucra probabilidades de transición, moviidades de portadores, y la susceptibilidad intrínseca a la degradación de cada muestra (C_{sw}). La figura 2 muestra como C'_{sw} aumenta en forma monótona con el tiempo de recocido.

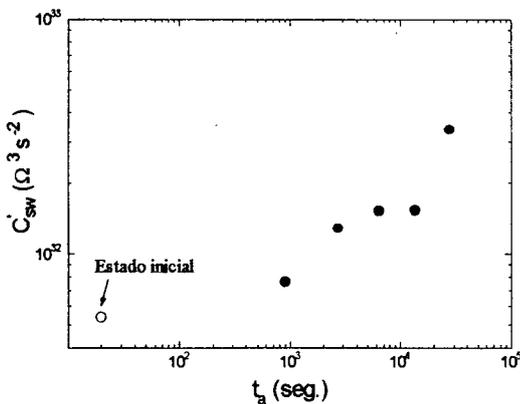


Figura 2: Gráfico de C'_{sw} (ver Ecuaciones [2a] y [2b]) en función del tiempo de recocido. El símbolo abierto corresponde al estado inicial.

La figura 3 muestra la concentración total de hidrógeno en función de t_a . La continua disminución en el contenido total de hidrógeno indica que a la temperatura de recocido (300 °C) hay una difusión importante de hidrógeno hacia

el exterior de la muestra. También se ve la evolución del parámetro de microestructura R , el cual es indicativo de la cantidad de hidrógeno ligado en forma de polihidruros y/o ligado a alguna superficie interna.

En la figura 4 se ven la densidad total de defectos N_d y la pendiente de la zona de crecimiento exponencial del coeficiente de absorción (Energía de Urbach, E_u). Este último parámetro se considera una indicación del grado de desorden estructural del material amorfo. El hecho de que se mantenga aproximadamente constante con el tiempo de recocido implica que

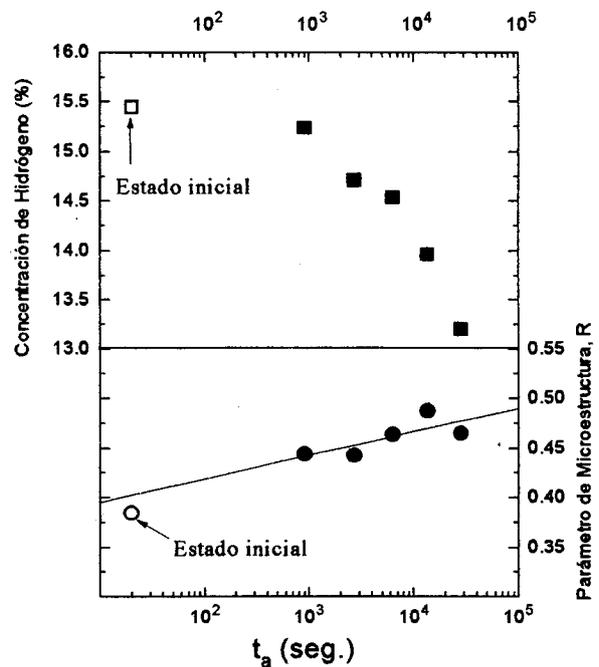


Figura 3: Contenido de hidrógeno (cuadrados) definido como $[100 N_H / (N_H + N_{Si})]$ (donde N_H y N_{Si} son el número de átomos de hidrógeno y de silicio ligados en la red, respectivamente); y parámetro de microestructura (R , círculos) definido como $[A_{2078} / (A_{2078} + A_{1998})]$ (donde A_{2078} y A_{1998} representan las intensidades integradas de las bandas centradas en 2078 y 1998 cm^{-1} , respectivamente); en función del tiempo de recocido. Los símbolos abiertos corresponden al estado inicial. La línea corresponde a un ajuste lineal (el estado inicial no se incluyó en el ajuste)

el tratamiento térmico no ha producido cambios importantes en la estructura atómica de la red de silicio.

Discusión:

El incremento de la energía de activación de la conductividad a oscuras implica que el recocido produjo una variación en la DOS capaz de mover el nivel de Fermi hacia la banda de valencia. En varios aspectos, este experimento de recocido ha dado resultados similares a los observados en experimentos de iluminación. En este último caso también se produce el crecimiento de un pico en la densidad de estados

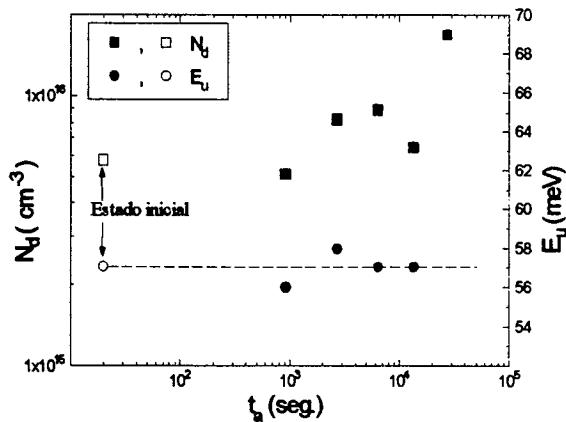


Figura 4: Evolución con el tiempo de recocido de la densidad total de defectos en la zona central del gap (N_d) y del parámetro que describe el ancho promedio de la banda de valencia (energía de Urbach, E_U). Los símbolos abiertos corresponden al estado inicial.

cerca del centro del gap, lo cual provoca un incremento de la energía de activación y una disminución de la fotoconductividad. Sin embargo, la diferencia fundamental entre defectos inducidos por luz y defectos inducidos por recocido es la estabilidad: mientras que los primeros son metaestables los segundos son estables. Esto quiere decir que los efectos inducidos por luz pueden ser eliminados después de un tratamiento térmico a baja temperatura (por ejemplo calentando a 170°C por una hora), mientras que los otros no. La estabilidad está asociada con la posición y la movilidad del hidrógeno.^{3,6,7} La variación del parámetro de microestructura muestra que está cambiando la forma en que el hidrógeno se enlaza dentro de la red. Sin embargo, la red misma no está cambiando.

Por otro lado, no se detectaron cambios en el espectro infrarrojo de una muestra después de 2 h de iluminación. En el modelo de 'bond breaking',² los defectos metaestables no afectan a C'_{sw} . Los defectos estables inducidos por recocido, en cambio, hacen que C'_{sw} aumente casi un orden de magnitud entre el estado inicial y el final. Como los defectos estables están asociados con la microestructura, debe haber una relación entre C'_{sw} y R. Esta relación se muestra en la figura 5, lo cual indica que la

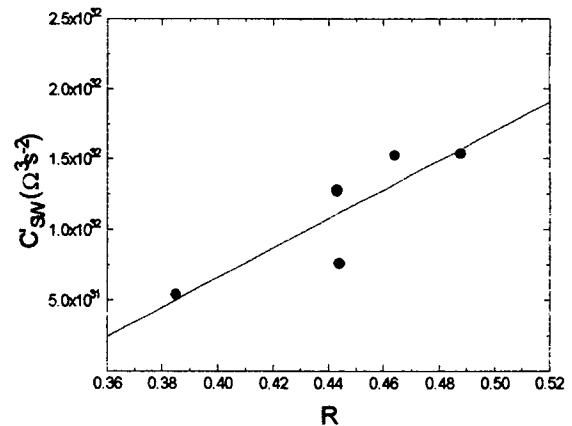


Figura 5: Variación del coeficiente C_{sw} con el parámetro de microestructura R. La recta corresponde a un ajuste lineal.

probabilidad de creación de defectos depende de la forma en que el hidrógeno está ligado dentro de la red amorfa.

Conclusión:

Realizamos recocidos isotérmicos sobre una muestra preparada a baja temperatura, con el objetivo de cambiar la concentración y la posición del hidrógeno en la red amorfa.

A medida que incrementamos el tiempo de recocido encontramos un corrimiento del nivel de Fermi a oscuras hacia la banda de valencia. Esto resultó consistente con el crecimiento de un pico en la densidad de estados alrededor de 1 eV por debajo del borde de la banda de conducción.

El gap óptico y la energía de Urbach se mantuvieron prácticamente constantes durante el proceso de recocido. Basados en estas observaciones y en el hecho de que empleamos una temperatura de recocido relativamente baja, suponemos que la estructura de la red de silicio no cambió durante el experimento de recocido.

Encontramos que el decaimiento de la fotoconductividad con el tiempo de iluminación podía ser ajustado satisfactoriamente mediante el modelo de 'bond breaking'.² El parámetro que caracteriza la degradación por luz en el marco de este modelo es el coeficiente de susceptibilidad C_{sw} . A partir del decaimiento de la fotoconductividad obtuvimos una combinación de C_{sw} con probabilidades de transición y movilidades de portadores: C'_{sw} .

Encontramos una correlación entre C'_{sw} y el parámetro de microestructura R . El comportamiento de las propiedades ópticas y de transporte nos induce a suponer que las probabilidades de transición y las movilidades no cambiaron durante el proceso de recocido, de modo que asignamos las variaciones de C'_{sw} a variaciones en C_{sw} . Como consecuencia de esto concluimos que la calidad del material desde el punto de vista de la degradación con luz depende de la configuración en que esta enlazado el hidrógeno en la red.

Agradecimientos:

Este trabajo fue parcialmente financiado con fondos de OEA (Programa Multinacional de Materiales) y de CONICET (BID PID-236).

Referencias:

- ¹ D.L. Staebler and C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977).
- ² M. Stutzmann, W.B. Jackson, and C.C. Tsai, *Phys. Rev.* **B 32**, 23 (1985).
- ³ R.A. Street and K. Winer, *Phys. Rev.* **B 40**, 6236 (1989).
- ⁴ D. Redfield and R.H. Bube, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1037 (1989).
- ⁵ D.K. Biegelsen, R.A. Street, C.C. Tsai, and J.C. Knight, *Phys. Rev.* **B 20**, 4839 (1979).
- ⁶ D.E. Carlson, *Appl. Phys. A* **41**, 305 (1986).
- ⁷ R.A. Street, *Physica B* **170**, 69 (1991).
- ⁸ K. Seeger, *Semiconductor Physics, Solid State Sciences Vol. 40* (Springer-Verlag, Berlin, 1985), P. 387.
- ⁹ R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
- ¹⁰ A.A. Langford, M.L. Fleet, B.P. Nelson, W.A. Lanford, and N. Maley, *Phys. Rev.* **B 45**, 13367 (1992).
- ¹¹ D. Jousse, E. Bustarret, and F. Boulitrop, *Solid State Commun.* **55**, 435 (1985).
- ¹² S. Wiedeman, M.S. Bennet, and J.L. Newton, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **95**, 145 (1987).
- ¹³ P. Jensen, *Solid State Comm.* **76**, 1301 (1990).
- ¹⁴ Z.E. Smith, V. Chu, K. Shepard, S. Aljishi, D. Slobodin, J. Kolodzey, S. Wagner, and T.L. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1521 (1987).