

SILICIO AMORFO HIDROGENADO COMO MATERIAL DE BASE PARA LA OBTENCIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE SILICIO POLICRISTALINO

HYDROGENATED AMORPHOUS SILICON AS A BASE MATERIAL FOR OBTAINING POLYCRYSTALLINE SILICON THIN FILMS

N. Budini*, J.A. Schmidt, R. Arce, R.H. Buitrago

Grupo de Física de Materiales, INTEC (CONICET-UNL), Güemes 3450, Santa Fe (S3000GLN)

*nbudini@intec.unl.edu.ar

En este trabajo se estudia la evolución de las propiedades estructurales y de transporte eléctrico de películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado, sometidas a distintos tratamientos térmicos. Las muestras fueron preparadas por PECVD a diferentes temperaturas y a altas velocidades de deposición. Los procesos térmicos post-deposición, realizados para analizar el cambio de fase amorfa-cristalina, la nucleación y el crecimiento de granos, se orientaron a determinar las mejores condiciones para obtener películas delgadas de silicio policristalino con el mayor tamaño de grano posible. El proceso de cristalización del silicio amorfo hidrogenado, mediante tratamientos térmicos escalonados y secuenciados, dio como resultado un material nanocristalino.

Palabras Clave: silicio amorfo hidrogenado, películas delgadas, silicio policristalino, tratamientos térmicos.

In this work, the evolution of structural and electrical transport properties of hydrogenated amorphous silicon thin films subjected to different thermal treatments, was studied. The films were prepared by PECVD at different temperatures and at high deposition rates. Post-deposition thermal annealing processes, performed to analyze the amorphous-to-crystalline phase transition, nucleation and grain growth, have been carried out with the aim of determining the best conditions to obtain polycrystalline silicon thin films with the largest possible grain size. The crystallization process of hydrogenated amorphous silicon, by means of stepped and sequenced thermal annealings, resulted in a nanocrystalline material.

Key words: hydrogenated amorphous silicon, thin films, polycrystalline silicon, thermal annealing.

1. INTRODUCCIÓN

El silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) es un semiconductor de interés en la industria fotovoltaica, porque puede depositarse en forma de películas delgadas de bajo costo y producción masiva. Estas propiedades hicieron que se lo considerara un excelente candidato para aplicaciones en celdas solares^[1]. Sin embargo, la degradación intrínseca que presenta al ser expuesto a la luz^[2], y la imposibilidad –hasta ahora– de encontrar una forma de superar intrínsecamente este inconveniente, han hecho que las soluciones tecnológicas propuestas de triple junta pierdan su condición de proceso de bajo costo. En contraposición, el silicio en su estado policristalino es estable y también posee propiedades óptimas para ser usado en celdas solares; pero su deposición directa en forma de película delgada no es un proceso simple, y además requiere de sustratos especiales y altas temperaturas de deposición. La alternativa promisoría, hoy día, es utilizar la tecnología madura del silicio amorfo para luego, por un proceso térmico de temperaturas no mayores a la de difusión del Fósforo o Boro (<650 °C), transformar la celda amorfa en policristalina^[3].

El método de Deposición Química desde Fase Vapor Asistido por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*, PECVD) ha sido una de las técnicas más utilizadas para la deposición del a-Si:H^[4,5,6]. Eligiendo convenientemente ciertos parámetros, es posible preparar películas de este material con propiedades estructurales,

ópticas y de transporte comprendidas dentro de un rango muy amplio.

La presencia de hidrógeno en las películas, incorporado en la deposición por PECVD, y la manera en que se elimina mediante los recocidos, tiene sin lugar a dudas un papel relevante en el proceso de transición desde la estructura amorfa a la policristalina^[7].

Sobre la base de estos conocimientos, y considerando algunas de las ventajas propias de las películas delgadas, en este trabajo se propone cristalizar el a-Si:H, partiendo de materiales con diferente estructura y contenido de hidrógeno depositados por PECVD. Se estudia también el comportamiento de las propiedades de transporte en las muestras preparadas, con el objetivo de determinar las mejores condiciones, tanto de deposición como de recocido, para obtener un material cristalino con buenas propiedades eléctricas.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

Se depositaron cinco muestras de a-Si:H, sobre sustratos de vidrio (SCHOTT AF37) y sobre sustratos de silicio monocristalino (tipo n; resistividad entre 500–1500 Ω cm), mediante el método de PECVD. Las mismas se depositaron variando la temperatura del sustrato (T_{dep}) entre 150 y 350 °C, tal como se indica en la Tabla 1. Previo a la deposición, el reactor se mantuvo bajo vacío ($\sim 10^{-6}$ bar) durante varias horas. Los sustratos fueron introducidos sin romper el vacío, utilizando un sistema de introducción de muestras con precámara. Durante la

deposición se controló la presión dinámicamente (6×10^{-4} bar) y se fijó el caudal de silano (SiH_4) en un valor de 30 sccm.

Las bajas temperaturas de deposición y la alta potencia y frecuencia de RF utilizadas para generar el plasma (10 Watts a 50 MHz), permitieron alcanzar elevadas velocidades de deposición de a-Si:H, en el rango de 6 a 21 Å/seg. Cada muestra se dividió en cuatro partes para efectuar los tratamientos térmicos. Éstos consistieron en recocidos isocrónicos (de 5 hs) en atmósfera inerte de N_2 . Una parte de cada muestra se llevó a una temperatura de 400 °C, otra parte se llevó a 400 + 500 °C y otra a 400 + 500 + 600 °C en escalones de 5 horas, mientras que la parte restante de cada muestra permaneció como control, sin recocer.

Para estudiar las propiedades del material depositado y su evolución después de los tratamientos térmicos, se procedió a caracterizar las muestras con las técnicas que se describen a continuación.

2.1. Espectroscopia de UV-Vis-NIR

Se determinaron las constantes ópticas de cada muestra ajustando espectros de transmitancia en el rango NIR-Vis con el modelo de Swanepoel^[8]. Así se obtuvieron tanto los espesores de las películas depositadas y recocidas, como la energía del gap óptico y el índice de refracción de las mismas en función de la longitud de onda λ .

2.2. Propiedades eléctricas

Luego de haber evaporado contactos de aluminio sobre las muestras, con el fin de obtener un buen contacto óhmico, se realizaron medidas de conductividad a oscuras (σ_{dk}) en función de la temperatura (entre 25 y 180 °C), fotoconductividad (σ_L) a temperatura ambiente y longitud de difusión de portadores minoritarios (L_{dif}) mediante la técnica SSPG^[9]. Esta longitud es la distancia promedio que recorren los portadores antes de recombinarse. Las medidas de $\sigma_{dk}(T)$ y σ_L se efectuaron al vacío ($\sim 10^{-4}$ bar).

2.3. Espectroscopia IR

Para determinar la cantidad de hidrógeno presente en las películas depositadas, y su variación con los recocidos, se analizaron los espectros de transmitancia en el infrarrojo. Las mediciones se realizaron en un espectrómetro FT-IR, en el rango de números de onda entre 400 y 2500 cm^{-1} . Para estas mediciones se utilizó el a-Si:H depositado sobre el sustrato de silicio monocristalino. El modo de oscilación "wagging" de las ligaduras Si-H, presenta un pico característico localizado en 640 cm^{-1} , que permite calcular la cantidad total de hidrógeno por unidad de volumen mediante la integral^[10]

$$I = A \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (1)$$

en la cual $A=2,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ es una constante empírica y $\alpha(\omega)$ es el coeficiente de absorción del material en función de la frecuencia ω .

2.4. Espectroscopia por difracción de RX

Los espectros de difracción de RX de las muestras depositadas sobre sustratos de vidrio fueron obtenidos usando un difractómetro estándar (línea $\text{K}\alpha\text{Cu}$, Shimadzu XD-D1). Del análisis de estos espectros es posible estimar el tamaño de grano del material cristalizado y la orientación de los mismos. El tamaño de grano (L) se puede calcular mediante la fórmula de Scherrer^[11], dada por

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

donde θ es el ángulo de difracción del pico de interés, λ es la longitud de onda del fotón incidente, β es el ancho en radianes del pico, en la escala de 2θ del espectro y $K \approx 0,9$ es una constante. Por otro lado, la relación de altura entre los distintos picos muestra si hay preferencia de crecimiento en alguna dirección cristalina particular.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se detallan las propiedades ópticas determinadas experimentalmente para las muestras sin recocer, depositadas a diferentes temperaturas.

TABLA 1 – Propiedades ópticas y velocidades de deposición de las muestras obtenidas para las diferentes temperaturas.

T_{dep} [°C]	v_{dep} [Å/s]	espesor [μm]	$n(\lambda \rightarrow \infty)$	gap [eV]
350	6	0,90	3,24	1,66
300	6	1,08	3,34	1,69
250	11	2,00	2,86	1,67
200	21	3,70	2,87	1,73
150	16	0,94	2,81	1,86

Se observa un máximo en la velocidad de deposición para la temperatura de 200 °C. Los espesores de las películas obtenidas oscilan entre 0,9 y 3,7 micrones. Se observa que los índices de refracción para las muestras de altas temperaturas (350 y 300 °C) son similares entre sí, y a su vez difieren del de las muestras depositadas a temperaturas menores. En cuanto al valor del gap óptico, se observa una tendencia a aumentar a medida que disminuye la temperatura de deposición. Ambas tendencias coinciden con las medidas de IR en un aumento del contenido de hidrógeno en las muestras.

Las mediciones de conductividad eléctrica en función de la temperatura, de las muestras sin recocer y recocidas a 400 °C, mostraron un mecanismo de transporte activado, de acuerdo con la relación

$$\sigma_{dk} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

donde σ_{dk} y σ_0 son las conductividades a oscuras y de base, respectivamente, E_a es la energía de activación, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

En la Fig. 1 se presenta la energía de activación de las muestras originales y de las recocidas a 400 °C. Se observa una diferencia importante entre los valores obtenidos a temperaturas de deposición de 150 y 200 °C (cerca de 0,85 eV) y los correspondientes a 250, 300 y 350 °C (alrededor de 0,5 eV). Luego del primer recocido la energía de activación se vuelve similar en todas las

muestras, con valores próximos a 0,8 eV. Posteriormente a este recocido la muestra depositada a 150 °C se desprendió del sustrato, impidiendo su medición subsecuente.

El mecanismo de transporte eléctrico de las muestras recocidas a 500 °C dejó de ser activado, excepto para la muestra depositada a 200 °C, cuya energía de activación no varió demasiado luego de este tratamiento térmico, obteniéndose un valor de 0,82 eV. Estos cambios pueden explicarse en función del contenido de hidrógeno de las muestras: la energía de activación define la posición del nivel de Fermi, el cual coincide en estos amorfos intrínsecos, con el valor medio de la energía del gap. Las muestras de baja temperatura poseen mucho hidrógeno, tanto mono- como di-hidruro, por lo que su gap es mayor a 1,80 eV y su energía de activación es aproximadamente de 0,9 eV. En las muestras depositadas a mayor temperatura, la cantidad de hidrógeno es menor y se fija preferencialmente como mono-hidruro, dando un material más ordenado con gap de 1,65 eV y una energía de activación ligeramente tipo n, de 0,60 eV. Durante el recocido a 400 °C, el hidrógeno como di-hidruro efunde preferencialmente de las películas, dejando a todas las muestras con energías de activación similares.

Luego del recocido a 500 °C el hidrógeno ha sido eliminado en gran medida, dejando un material amorfo con una gran densidad de defectos en el gap, el cual se comporta como un pseudometal, por lo que no se espera un comportamiento activado de su conductividad a oscuras.

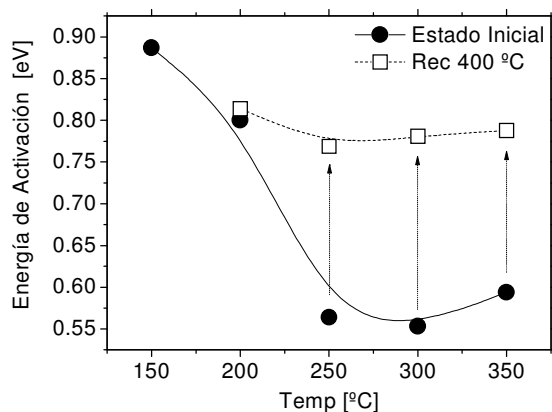


Fig. 1 – Energía de activación de las muestras originales (●) y después del primer recocido a 400 °C (□).

En la Fig. 2 se muestran las conductividades a oscuras y fotoconductividades determinadas experimentalmente. A mayores temperaturas de deposición se obtuvieron películas más conductoras, observándose un máximo en $T_{dep}=300$ °C con $\sigma_{dk}=2 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (círculos sólidos).

Luego del primer recocido a 400 °C, σ_{dk} disminuye apreciablemente en las muestras depositadas a mayores temperaturas, mientras que para $T_{dep}=200$ °C se puede ver un leve incremento (cuadrados sólidos).

El recocido a 500 °C (triángulos sólidos) muestra ahora un aumento de σ_{dk} para las muestras depositadas a mayores temperaturas (350 y 300 °C); un valor idéntico para la muestra depositada a 250 °C, y una disminución

por debajo del valor obtenido inicialmente para la muestra depositada a 200 °C.

En este segundo recocido a 500 °C, si bien se modifican las propiedades de transporte eléctrico del material, se vuelve a observar la tendencia de la variación de la conductividad en función de T_{dep} obtenida en las muestras originales.

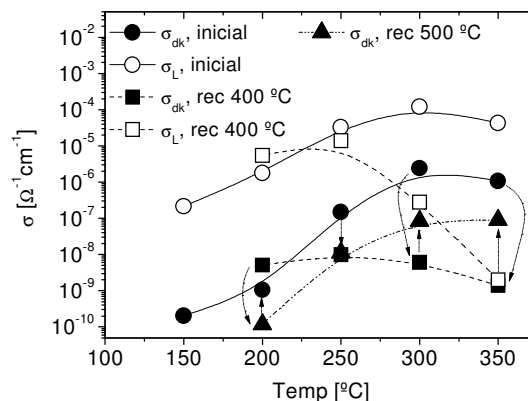


Fig. 2 – Conductividades a oscuras (símbolos sólidos) y fotoconductividades (símbolos abiertos) para las muestras en su estado inicial (●,○) luego del recocido a 400 °C (■,□), y luego del recocido a 500 °C (▲). Las flechas indican los cambios inducidos por los recocidos.

Con respecto a la fotoconductividad (σ_L), en el estado inicial se observa que el cociente σ_L/σ_{dk} es mayor a temperaturas de deposición bajas, como se puede apreciar en la Fig. 2. El primer recocido produce una disminución de la fotoconductividad en la muestra depositada a 300 °C y una anulación de la misma para $T_{dep}=350$ °C. En la muestra obtenida con $T_{dep}=250$ °C se ve una leve disminución en σ_L , mientras que para $T_{dep}=200$ °C se ve un ligero aumento.

Las mediciones de longitud de difusión (L_{dif}) de portadores minoritarios (huecos) no muestran ninguna correlación clara con la temperatura de deposición de las muestras originales, con valores que oscilan entre 150 y 240 nm (ver Fig. 3). Se obtiene la máxima longitud de difusión para la muestra depositada a 300 °C. Sin embargo, después de someterlas al primer recocido a 400 °C los valores obtenidos se ordenan siguiendo una tendencia claramente decreciente con el aumento de la temperatura de deposición. Se destaca una gran disminución de la longitud de difusión para $T_{dep}=300$ °C, ninguna variación para $T_{dep}=250$ °C y un aumento de la misma en la muestra obtenida a $T_{dep}=200$ °C. Estos cambios se correlacionan con los cambios en las cantidades de hidrógeno, y se pueden explicar análogamente a como se hizo anteriormente con los valores de conductividad a oscuras.

Las muestras recocidas a 500 °C pierden su fotoconductividad, por lo cual no fue posible realizar mediciones de longitud de difusión en dicha instancia.

En la Fig. 4 se grafican las cantidades de hidrógeno ligado, en unidades de [ligaduras/cm³], para las diferentes temperaturas de deposición y las sucesivas etapas del recocido. Los espectros infrarrojos obtenidos luego del

recocido final a 600 °C no muestran ningún pico característico destacable. A esta temperatura el hidrógeno efunde totalmente, pudiendo quedar sólo algún remanente en estado de oclusión.

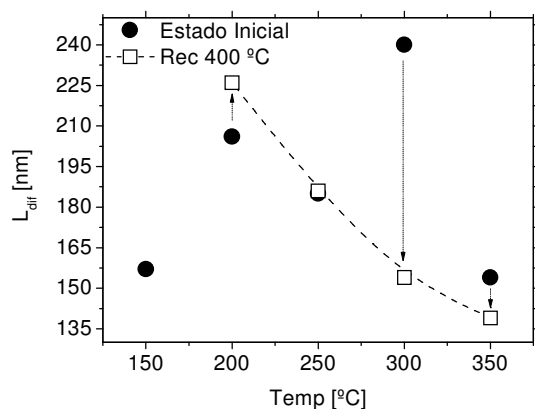


Fig. 3 – Longitud de difusión en función de T_{dep} de las muestras originales (●) y luego del recocido a 400 °C (□).

La efusión paulatina del hidrógeno, inducida por los recocidos, deja enlaces colgantes (“dangling bonds”) en la estructura amorfa de átomos de silicio. Estos enlaces pueden reacomodarse, formando ligaduras Si-Si, o bien quedar libres y actuar como centros de recombinación, contribuyendo a la densidad de defectos en el gap del semiconductor. Los defectos afectan a las propiedades de transporte eléctrico del material, disminuyendo la conductividad y, por ende, también la longitud de difusión.

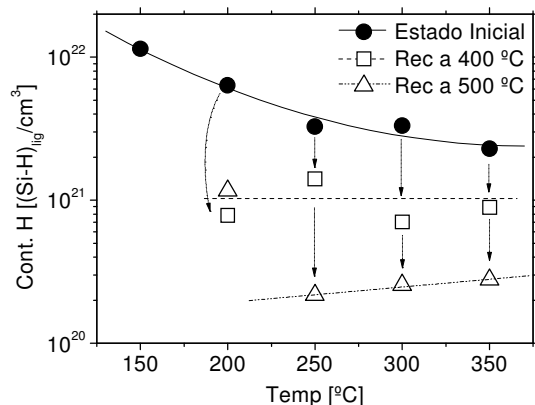


Fig. 4 – Ligaduras Si-H por unidad de volumen en las muestras originales (●), recocidas a 400 °C (□) y recocidas a 500 °C (Δ).

Podemos entonces correlacionar la disminución en el contenido de hidrógeno –luego del recocido a 400 °C– de las muestras depositadas a 300 y 350 °C (Fig. 4) con la fuerte disminución de σ_{dk} , σ_L (Fig. 2) y L_{dif} (Fig. 3). La disminución en el contenido de hidrógeno es menor en la muestra depositada a 250 °C, y también lo es la caída en σ_{dk} , σ_L y L_{dif} . En cambio, la fuerte disminución en el contenido de hidrógeno para la muestra depositada a 200 °C no se corresponde con el aumento observado en σ_{dk} , σ_L y L_{dif} . En este caso, podemos conjeturar que el

recocido ya comienza a inducir un reordenamiento en la estructura, lo que mejora las propiedades de transporte de esta muestra. El alto contenido de hidrógeno inicial de esta muestra podría ser el responsable de este comportamiento distinto al de las demás muestras.

Los reacomodamientos a gran escala de ligaduras entre los átomos de silicio dan lugar a la formación de núcleos o dominios cristalinos en el recocido a 500 °C. Éstos son muy numerosos, dado que al recocer a 600 °C crecen rápidamente formando granos pequeños. Los espectros de difracción de RX, que se muestran en la Fig. 5, permiten observar y confirmar la existencia de estructuras cristalinas en las muestras recocidas a 600 °C durante 5 hs.

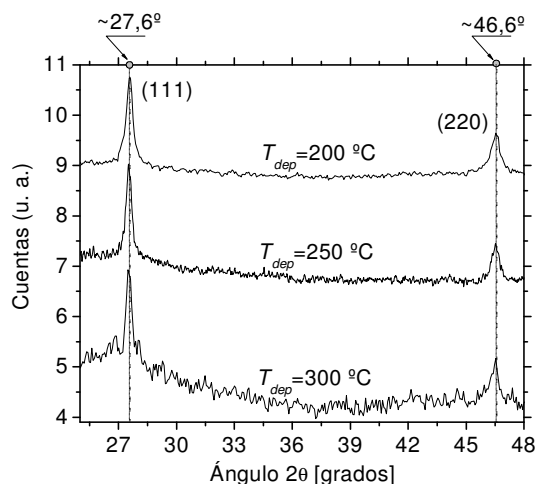


Fig. 5 – Espectros de difracción de RX de las muestras recocidas a 600 °C, normalizados con el espesor de cada película.

En el espectro de polvo de silicio cristalino, la relación de altura entre los dos picos considerados es ~1,72, mientras que en los espectros analizados se obtienen los valores aproximados de 2,15, 2,39 y 1,77 para las temperaturas de 200, 250 y 300 °C, respectivamente. Esto muestra que los cristales crecen con preferencia en la dirección cristalina [111]. Tomando el ancho del pico (111), a partir de la ecuación (2), se obtienen tamaños de grano del orden de 30 nanómetros en todas las muestras. Cabe observar que el valor obtenido a partir de la ecuación (2) corresponde a un límite inferior para el tamaño de los cristales.

4. CONCLUSIONES

Se observa una correlación entre los cambios en la energía de activación, la longitud de difusión y la conductividad de las muestras depositadas a 250, 300 y 350 °C, y el contenido y estructura del hidrógeno ligado a los átomos de silicio, luego de los tratamientos térmicos a 400 y 500 °C. Para $T_{dep}=200$ °C esta tendencia es diferente.

Al efectuar el recocido a 500 °C se pierde la fotoconductividad de las muestras, exceptuando a la muestra depositada a $T_{dep}=200$ °C, que nuevamente se escapa de esta tendencia sin perder hidrógeno en el segundo recocido.

Este comportamiento particular de la muestra depositada a 200 °C, permite suponer la existencia de alguna diferencia estructural y composicional del material depositado bajo estas condiciones. Esto se ve, particularmente, en el espesor y en la velocidad de deposición, a pesar de ser iguales las variables operacionales, en comparación con las muestras depositadas a temperaturas mayores.

Se observó que las muestras depositadas a temperaturas menores a 200 °C tienen problemas de adherencia al sustrato y se desprenden del mismo con los tratamientos térmicos. Esto implica que es necesario buscar metodologías alternativas para lograr la cristalización de estas muestras sin perder la adherencia.

Finalmente, el recocido a 500 °C deja la duda de si el hidrógeno, al difundir hacia afuera del silicio amorfo, no deja tras de sí núcleos incipientes en elevada densidad que, luego del recocido a 600 °C, crecen tocándose unos a otros rápidamente, obteniéndose como resultado un material nanocristalino, en vez de policristalino como se esperaba.

Las propiedades eléctricas del material resultante, luego del proceso térmico descrito en este trabajo, no son las esperadas. Esto se debe principalmente a la baja cristalinidad de la película y a una presencia importante de borde de grano amorfo. Éste último controla el transporte electrónico y, por lo tanto, es de fundamental importancia en aplicaciones fotovoltaicas. La influencia de la fase amorfa remanente sobre las propiedades de transporte puede minimizarse mediante el desarrollo de un proceso que permita el crecimiento de granos cristalinos de tamaños mayores.

En las próximas etapas de este trabajo se estudiarán

con más detalle los procesos térmicos de deshidrogenación y cristalización del a-Si:H, con el objetivo de evitar la nucleación excesiva y, como consecuencia, fomentar un mayor crecimiento de los granos cristalinos.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por los proyectos PIP 5246 (CONICET), PICT 22-25749 (ANPCyT) y PICT 22-20267 (ANPCyT).

Referencias

- [1] T. Matsuyama, N. Nerada, T. Baba, T. Sawada, S. Tsuge, K. Wakisaka, S. Tsuda, *J. Non-Cryst. Solids* **198-200** (1996), 940-944.
- [2] D. Staebler and C. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977), 292.
- [3] A. G. Aberle, N. P. Harter, S. Oelting, *J. of Crystal Growth* **226** (2001), 209.
- [4] R. C. Chittick, J. H. Alexander, H. F. Sterling; *J. Electrochem. Soc.* **116** (1968), 77.
- [5] J. Meier, R. Flückiger, H. Keppner and A. Shah, *Appl. Phys. Lett.* **65** (7) (1994), 860.
- [6] U. Kroll, J. Meier, A. Shah, S. Mikhailov and J. Weber, *J. Appl. Phys.* **80** (9) (1996), 4971.
- [7] W. Beyer, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **78** (2003), 235-267.
- [8] R. Swanepoel, *J. Phys. E* **16** (1983), 1214.
- [9] D. Ritter, K. Weiser and E. Zeldov, *J. Appl. Phys.* **62** (1987), 4563.
- [10] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford, N. Maley, *Phys. Rev. B* **45** (23) (1992), 13367-13377.
- [11] "X-RAY DIFFRACTION PROCEDURES For Polycrystalline and Amorphous Materials", Harold P. Klug and Leroy E. Alexander, 2nd Ed., John Wiley & Sons (1974).