

ESTUDIO DEL PROCESO DE TRANSFORMACIÓN DE FASE INDUCIDA POR LÁSER EN LÁMINAS DE SILICIO NANO-CRISTALINO

S. B. Concari⁽¹⁾ y R. H. Buitrago^{(1), (2)}

⁽¹⁾Departamento de Física - Facultad de Ingeniería Química (UNL) Stgo. del Estero 2829
(3000) Santa Fe - Argentina

⁽²⁾Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (CONICET - UNL)
Güemes 3450 (3000) Santa Fe - Argentina
sconcari@fiqus.unl.edu.ar

Las láminas de silicio nano-cristalino depositadas sobre sustratos de vidrio contienen las fases cristalina Si-I y amorfa. La exposición al haz de un láser estándar de Ar de 514,5 nm y potencia superior a 40 mW induce la transformación a la fase cristalina meta-estable Si-XII.

Empleando espectroscopía Raman, se determinó que el efecto de inducción de transformación de fase está correlacionada con la dilución en hidrógeno del gas silano usado como reactivo en la preparación de las láminas, y de ese modo, depende del tamaño de grano y de la fracción de cristalinidad del material.

En espectros registrados a 200 °C se observa la desaparición de la fase Si-I y una reducción sensible de la inducida Si-XII, evidenciada por la reducción de la altura del pico correspondiente a un 25 % de la altura a temperatura ambiente.

Los resultados muestran que la secuencia de transformación de fases en láminas nano-cristalinas presenta características diferentes a las que se producen en cristales de silicio, y permiten estimar las tensiones residuales en el material (0,4 - 0,7 GPa).

Nano-crystalline silicon films deposited on glass substrates contain the crystalline phases Si-I and amorphous one. The exposition to the spot of a standard laser of Ar of 514,5 nm and power superior to 40 mW induces the transformation to the meta-estable crystalline phase Si-XII.

Employing Raman spectroscopy, it was determined that the induced phase transformation is interrelated with silane dilution in hydrogen used as reactive gas in the preparation of the films, and so it depends of the grain size and crystalline fraction of the material.

In spectra registered at 200 °C disappearance of the phase Si-I is observed and a sensitive reduction of the induced Si-XII, evidenced by the reduction of the height of the peak up to a 25 % of the height at ambient temperature.

The results show that the sequence of phases transformation in nano-crystalline films presents different characteristics from those which are produced in silicon crystals, and allow to estimate the residual tensions in the material (0,4 - 0,7 GPa).

I. INTRODUCCIÓN

El silicio nano-cristalino es un nuevo material cuyas propiedades optoelectrónicas le confieren un gran interés como material de base para celdas fotovoltaicas. Dichas propiedades están íntimamente relacionadas con sus propiedades estructurales¹⁻³.

La técnica de deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD) utilizando silano diluido en hidrógeno, como gas de reacción, es comúnmente empleada en la preparación de láminas delgadas de silicio nano-cristalino. La presencia de hidrógeno tanto en la matriz amorfa como en el borde de grano

de los nano-cristales, genera un número de coordinación en la red distinto al número de coordinación atómica del silicio, lo cual provoca la existencia de grandes tensiones residuales en las láminas. A pesar de que esas tensiones constituyen un factor significativo en las propiedades del Silicio nano-cristalino, las mismas no han sido profusamente estudiadas.

Investigaciones recientes informan sobre perfiles de tensiones en láminas nano-cristalinas con la profundidad⁴ utilizando espectroscopía Raman, y en láminas de a-Si:H⁵.

Entre las técnicas ópticas, la espectroscopía Raman ha probado ser un procedimiento diagnóstico muy sensible para examinar la estructura cristalina de láminas sólidas delgadas⁶. Una forma regular Lorentziana del pico a 520 cm^{-1} del espectro Raman correspondiente a la estructura del diamante (cd), conocida como fase I del Silicio, revela un estado de la red de alta perfección. Si la red no es perfecta por la presencia de tensiones, la forma del pico es asimétricamente ensanchada y el máximo se corre respecto del modo de frecuencia de la red perfecta.

Con espectroscopía Raman es posible identificar distintas fases cristalinas. Estudios cristalográficos del Silicio establecen los procesos de transformación de fase por carga de contacto^{7, 8}, o presión hidrostática⁹. A presiones mayores a 10 GPa, la estructura del Silicio cristalino se transforma totalmente en la fase II (β -Sn). Al disminuir lentamente la presión, a partir de un valor de 9,3 GPa comienza a formarse la fase XII (r8), la cual predomina totalmente hasta presiones de 2,6 GPa. Disminuyendo aún más la presión, la fase XII se transforma parcialmente en la fase III (bc8), la cual a presiones menores a 1,6 GPa, da lugar a la fase I. Si el proceso de despresurización es lento a presión ambiente pueden coexistir las fases XII, III y I⁹.

La fase XII es similar a la III, pero exhibe desviaciones locales en los enlaces ideales tetraédricos sustancialmente mayores y es la estructura más distorsionada que contiene átomos de silicio con coordinación 4. Las pequeñas diferencias en las longitudes de enlace y los ángulos de dichos enlaces le confieren al material propiedades particulares^{4, 10}. Ambas fases son meta-estables y los procesos de compresión y descompresión con cambios de fases son reversibles^{9, 11}.

La presencia de la fase XII ya ha sido detectada en láminas delgadas de Silicio nano-cristalino por efecto de exposición a un laser de potencia¹².

Dicho fenómeno se observa con distinto grado de intensidad dependiendo si la lámina está constituida total o parcialmente por material amorfo o nano-cristalino. De los espectros de las muestras que presentan ambas fases, no resulta claro cuál de ellas es la que se transforma en la XII, y por qué no se observa la fase III o la IV, tal como se informa de las experiencias con material cristalino, según se origine por la descompresión desde amorfo o desde la fase II⁸.

Se sabe también que en un material amorfo en forma de lámina delgada existen tensiones residuales¹² mayores que en un material nano-cristalino, porque el

proceso de cristalización implica relajamiento de tensiones, y que esta a su vez depende sensiblemente del tamaño de grano.

En este trabajo se presentan resultados del estudio de la cristalización inducida por laser de láminas de Silicio nano-cristalino, en función de las tensiones residuales, la fracción de cristalinidad y el tamaño de grano de las mismas, para distintas condiciones de preparación de las láminas. Se propone un modelo de interpretación para la transformación de fases para láminas nano-cristalinas y se estiman las tensiones residuales de las mismas.

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las láminas nano-cristalinas fueron preparadas en un reactor por la técnica de deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD) de alta frecuencia (50 MHz) descrito en otro trabajo¹³. Como gases reactivos, se utilizó silano diluido en hidrógeno, en una concentración C como relación de caudales $C(\text{SiH}_4) = Q(\text{SiH}_4) / [Q(\text{SiH}_4) + Q(\text{H}_2)]$, variable entre 2 y 6 %. La densidad de potencia de R.F. del plasma se mantuvo en $\sim 110\text{ mWcm}^{-2}$.

Se depositaron las láminas sobre substratos de vidrio Corning 7059 y acero inoxidable, en condiciones controladas de presión (60 Pa), temperatura ($\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$) y caudales (40 sccm).

El espesor de las láminas en general fue de 500 nm, pero se realizaron depósitos desde 6 a 60 nm.

Para estudiar el efecto de la relajación térmica se sometieron las muestras a temperaturas en el rango 20 - 220 C, en una cámara con atmósfera inerte de nitrógeno, tomando espectros de dispersión Raman *in situ*.

Se registraron espectros de dispersión de láminas nano-cristalinas y de Silicio mono-cristalino comercial, con un laser convencional de 40 mW de potencia. Este es un espectrómetro Raman con radiación de excitación de Ar de 514,5 nm, con un monocromador simple Photometric y detector CCD 9000 de alta sensibilidad. La longitud de sondeo es de $\sim 500\text{ nm}$ y la resolución espacial de 1000 nm. Los espectros Raman fueron obtenidos con polarización de incidencia y de colección paralelas. Los espectros tomados con un micro-laser de 8 mW de potencia fueron realizados en el Centro Atómico de Bariloche.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los espectros tomados con el micro-Raman, de una serie de láminas depositadas sobre vidrio Corning 7059, en los que se puede apreciar que a medida que la dilución de silano en la mezcla de gases de preparación aumenta, se incrementa la cristalización. El pico de 520 cm^{-1} crece y el de 480 cm^{-1} correspondiente a la fase amorfa disminuye hasta desaparecer. Las muestras son cristalinas a excepción de la preparada con el 5 % de silano que presenta una pequeña fracción de amorfo y la correspondiente al 6 % que resulta amorfa.

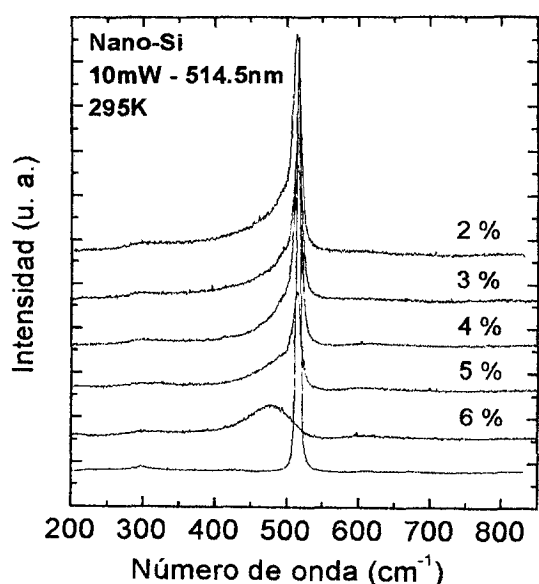


Figura 1: Espectros micro-Raman de silicio nano-cristalino, obtenidos a 100 mW y tres exposiciones sucesivas de 60 s. Se incluye el espectro del c-Si al pie como referencia. Se indica la dilución de preparación correspondiente.

El cálculo del diámetro del grano usando el ancho medio del pico TO (520 cm^{-1}) del Si en fase I arroja un valor de entre 10 y 15 nm. Estimando el tamaño de grano por el corrimiento del pico de 520 cm^{-1} , utilizando la relación dada por He et al.¹⁴ resultan de 6 a 20 nm para el rango de dilución de 6 al 2%, respectivamente.

La fracción de cristalinidad de las láminas de silicio fue evaluada a partir de los espectros Raman de la Figura 1, obtenidos a temperatura ambiente, como el cociente entre el área del pico correspondiente a la dispersión fonónica en modo transversal óptico (TO) de la fase cristalina Si-I y la contribución total al espectro, dada por la suma de las áreas del pico producido por la fracción cristalina del material y el

pico correspondiente a la dispersión producida por el Silicio amorfo, típicamente ancho, centrado en 480 cm^{-1} . El pico correspondiente a la fase cristalina comprende dos contribuciones Lorentzianas de un pico centrado en $\sim 520\text{ cm}^{-1}$, asignado a la dispersión en los nano-cristales del seno del material y otro que puede ser atribuido a una dispersión no homogénea de grano, a la contribución fonónica de la superficie inter-granular, o a la presencia de la fase cristalina Si-IV⁸ en alrededor de $510\text{-}514\text{ cm}^{-1}$. La fracción de cristalinidad de las muestras preparadas con entre 5 y 2 % de silano es de entre el 65 y 75 %, mientras la muestra preparada al 6 % resulta totalmente amorfa.

Utilizando la relación de Dey et al.¹⁵, se evaluó la desviación del ángulo $\Delta\theta$ en el enlace de la red cristalina en función del ancho mitad del pico de la fase amorfa ($\sim 480\text{ cm}^{-1}$). Con un ajuste Lorentziano del mismo, resultó $\Delta\theta \approx 6^\circ$ para la película amorfa (concentración del 6%), y menor a 3° para las películas preparadas con mayor dilución, lo que confirma el carácter cristalino de estas láminas.

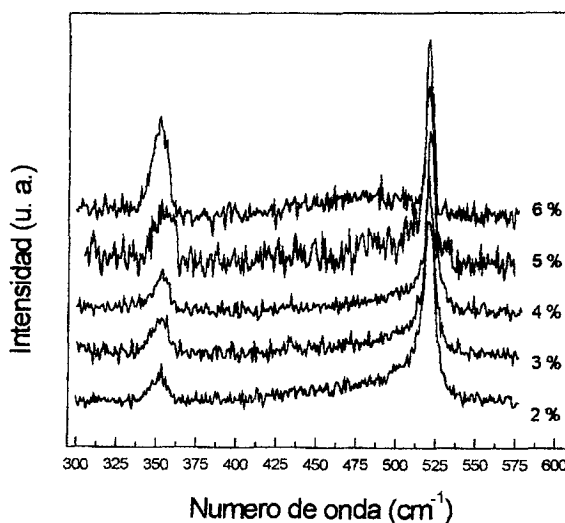


Figura 2: Espectros de dispersión Raman de silicio nano-cristalino, obtenidos a 40 mW y exposición de 40 s. Los espectros están normalizados al pico de 520 cm^{-1} . Se indica la dilución de preparación correspondiente.

La exposición al haz de un laser estándar de Ar de $514,5\text{ nm}$ y potencia superior a 40 mW induce en las láminas de silicio nano-cristalino, la formación de otra fase cristalina identificada como Si-XII (r8) cuyo pico TO principal está en 356 cm^{-1} . En la Figura 2 se pueden observar los espectros correspondientes a la misma serie de láminas, registrados con el Raman de

potencia, para una exposición de 40 s. No se observa la presencia de la fase III (bc8), identificada con un pico diferenciado en $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro de dispersión Raman. La ausencia de este y otros picos indica que esta transformación de fase, presenta características diferentes a las que se producen en el Silicio monocristalino volumétrico, en ensayos hidrostáticos⁹ o de contacto⁸.

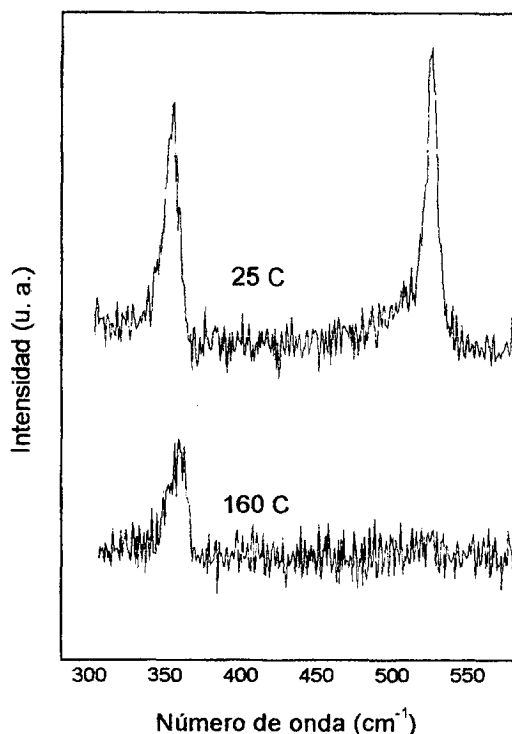


Figura 3: Espectros Raman de lámina nano-cristalina (2 % de silano) obtenidos a las temperaturas indicadas.

Dado que la diferencia con los ensayos mecánicos podría estar en la temperatura, pues para una potencia y diámetro de láser utilizado correspondería una temperatura de aproximadamente 260 C, se efectuaron mediciones Raman *in situ* en una cámara con atmósfera inerte desde 20 a 200 C, de la muestra amorfa (6 %) y de la más cristalina (2 %) (ver Figura 3). En todos los espectros se observó solamente los dos picos de 520 y 356 cm^{-1} , siendo el comportamiento el esperado, es decir, ambos picos disminuyeron su intensidad con la temperatura por una mayor dispersión fonónica, siendo más sensible el pico de 520 cm^{-1} , que desapareció a 160 C. Esta experiencia prueba que el pico de 356 cm^{-1}

corresponde a una fase cristalina y que la misma es estable a altas temperaturas.

Una segunda experiencia se realizó para caracterizar el efecto de la temperatura. Sobre vidrio Corning 7059 y sobre acero inoxidable se depositaron láminas de espesores desde 10 a 60 nm utilizando una dilución del 6 % en silano. Los espectros Raman obtenidos se muestran en la Figura 4. Se puede observar que en el Silicio depositado sobre vidrio (un material térmicamente aislante), se registran los dos picos a 520 y 356 cm^{-1} , aún desde el mínimo espesor, en cambio en el acero inoxidable (un metal térmicamente más conductor), se necesitan espesores de más de 40 nm para observar la formación de las fases cristalinas sobre un fondo amorfo dominante.

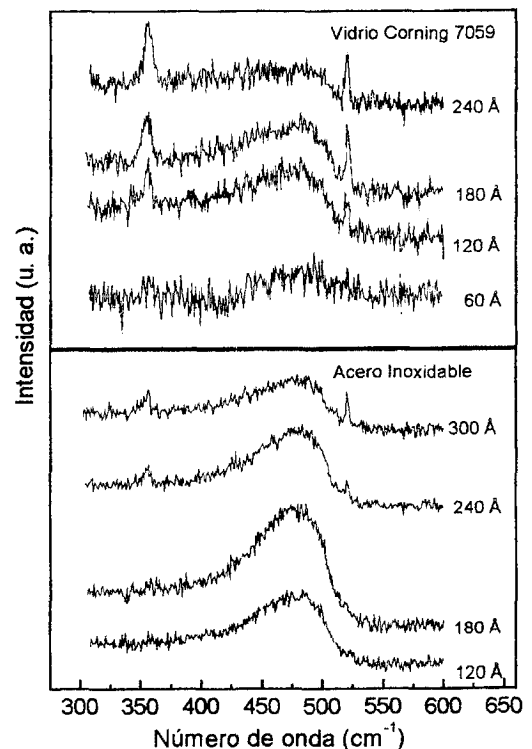


Figura 4: Espectros Raman de a-Si:H preparado al 6 % de silano depositado sobre sustratos de vidrio Corning 7059 y acero inoxidable. Se indica para cada uno el espesor de la lámina.

Finalmente exponiendo un trozo de Silicio monocristalino al laser de potencia, el pico de 356 cm^{-1} comienza a observarse y crece con el tiempo de exposición (Figura 5). Para que el mismo sea comparable al de 520 cm^{-1} se requiere una potencia de 400 mW y un tiempo de 1.100 segundos.

La presencia de la fase cristalina XII del silicio en láminas nano-cristalinas puede explicarse como una transformación de estructura originada en un pequeño volumen correspondiente a la zona expuesta al haz del láser. Por efecto del calentamiento localizado, la expansión de este volumen es impedida por el material que lo rodea, debido a la baja conductividad térmica del mismo, presentando de este modo un estado de compresión. Aumentando el tiempo de exposición, aumenta la temperatura local y con ello, el volumen dilatado y por ende aumenta la intensidad de la señal relativa a la fase I¹².

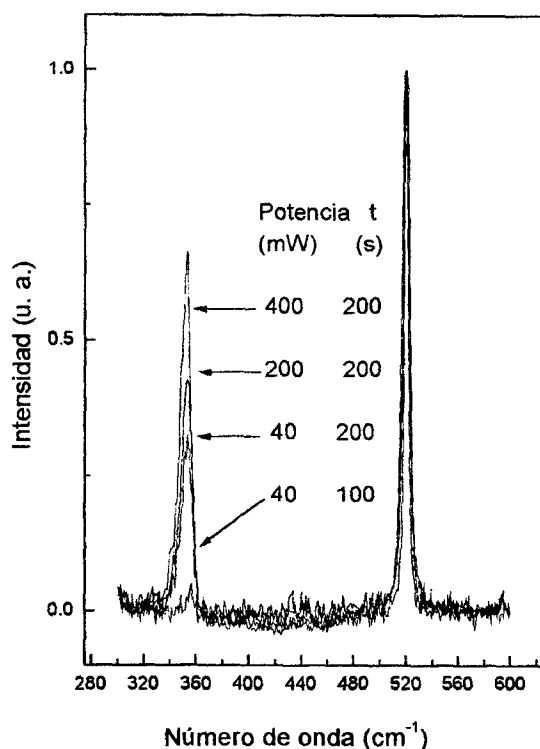


Figura 5: Espectros raman de c-Si normalizados al pico de 520 cm^{-1} . Se indica la potencia del láser empleado y el tiempo de exposición.

Por otro lado el volumen de muestreo bajo estudio en nuestro caso, está a una temperatura elevada ($\sim 260^\circ\text{C}$), lo cual puede modificar el diagrama de fases de transformaciones de estructuras, siendo la fase Si-XII, más estable y que requiere tal vez menor compresión que la fase Si-III. Aunque hay factores que aún se desconocen acerca de estas transformaciones¹⁶.

El efecto de la temperatura explica también la diferencia de crecimiento entre el Silicio monocristalino y una lámina de material nano-cristalino¹⁷,

así como el de las láminas nano-métricas sobre vidrio y acero inoxidable. La conductividad térmica y la disipación son mayores en el mono-cristal y en el acero, por lo que la temperatura del volumen de muestreo y las tensiones de compresión son menores.

Del análisis de los espectros de dispersión Raman, se determina que la velocidad de transformación de fase es dependiente también de la dilución en hidrógeno del gas silano usado como reactivo en la preparación de las láminas, y está correlacionada con la cristalinidad y el tamaño de grano del material. La presencia de la fase Si-XII es menor para el caso de la mayor dilución (concentración del 2 % de silano), correspondiente al mayor grado de cristalinidad (superior al 70%).

Dado que la fase Si-XII está presente en las láminas, el material está con tensiones de compresión, y puesto que en la lámina del 6 % existen mayores tensiones residuales que en las nano-cristalinas, el desarrollo de esta fase es mayor cuanto mayores tensiones residuales estén presentes en el material.

Un aspecto importante que no resulta claro de los espectros de las muestras que presentan ambas fases, amorfa y cristalina, es cuál de ellas es la que se transforma en la estructura Si-XII (r8). Mediciones realizadas sobre material totalmente amorfo muestran que el crecimiento de ambas fases Si-I y Si-XII es simultáneo. De modo que la cristalización inducida por láser en láminas nano-cristalinas se resume en la transformación de la fase amorfa en la fase I y de ésta por tensiones de compresión, en la fase XII. Existe una posibilidad de que el amorfo al igual que en los ensayos hidrostáticos, pase por la fase intermedia IV (hc)⁸, lo que podría también explicar la asimetría del pico de 520 cm^{-1} , dado que el pico característico de esta fase está en $510\text{-}512\text{ cm}^{-1}$.

De lo expuesto podemos concluir que la fase cristalina Si-III (bc8), presente en monocristales bajo tensiones de compresión, no se detecta en las láminas nano-cristalinas. De igual modo la superposición de efectos que corren el pico de 520 cm^{-1} hacia 510 cm^{-1} , hace dudar de la presencia de la fase IV del silicio, por lo que proponemos como proceso de transformación de fases para el silicio en forma de láminas amorfas o nano-cristalinas el siguiente: la fase amorfa cristaliza directamente en la fase I (cd) por efecto de la temperatura y ésta se transforma en fase XII (r8), sin pasar por la fase III, por efecto de tensiones de compresión en las láminas.

Dado que la fase metaestable Si-XII se presenta en equilibrio con otras fases, en un monocristal de Silicio

sometido a presiones comprendidas en el rango 1,6 - 2,6 GPa⁹, y dado que las tensiones residuales en el silicio amorfo medidas por diferentes métodos^{5, 18} están en el rango de 0,7 - 1,0 GPa, podemos adjudicar a las tensiones inducidas por el laser de potencia el rango de 1,1 - 1,4 GPa. A partir de la intensidad de señales de los espectros de Raman de la Figura 2, asumiendo que el efecto del laser es igual para todas las láminas, podemos estimar las tensiones residuales en las nano-cristalinas en el rango de 0,4 - 0,7 GPa.

Agradecimientos

Agradecemos al Dr. Alejandro Fainstein por los espectros de micro-Raman obtenidos en el Centro Atómico Bariloche.

Este trabajo se realizó en el marco del proyecto subsidiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET - PICT 4808) y la Universidad Nacional del Litoral (CAI+D 96/97 E-014).

Referencias

¹ Roca i Cabarrocas, R., Layadi, N., Heitz T. & Drévilion, B. *Appl. Phys. Lett.* 66 (26) 3609 (1995)

² K. Chen, H. Qin, X. Huang, K. Ikuta, A. Matsuda, & Tanaka, K. *J. Of Non-Crystalline Solids.* 198-200 (1996) 891

³ F. Siebke, S. Yata, Y. Hishikawa, M. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 1730

⁴ P. Paillard, P. Puech, R. Sirvin, *J. Appl. Phys.* 90 (7) (2001) 3276

⁵ M.M. de Lima, R.G. Lacerda, J. Vilcarrromero & F.C. Marques, *J. Appl. Phys.* 86 (9) (1999) 4936

⁶ J. Raptis, E. Liarokapis, E. Anastassakis, *Appl. Phys. Lett.* 44 (1) (1984) 125

⁷ G. Lucazeau & L. Abello. *J. Mater. Res.*, 12 (9) (1997) 2262

⁸ A. Kailer, Y. G. Gogotsi, & K. G. Nickel, *J. Appl. Phys.* 81 (7) (1997) 3057

⁹ R. O. Piltz, J. R. Maclean, S. J. Clark, G. J. Ackland, P. D. Hatton, & J. Crain, *Phys. Rev. B* 52 (6) (1995) 4072

¹⁰ Y. Gogotsi, C. Baek & F. Kirscht, *Semic. Sci. Technol.*, 14 (10) 936 (1999). Erratum *Semic. Sci. Technol.*, 14 (11) (1999) 1019

¹¹ J. Crain, G.J. Ackland, J.R Maclean, R. O. Piltz, P.D. Hatton, & G.S. Pawley, *Phys. Rev. B* 50 (17) (1994-I) 13043

¹² S. B. Concari y R. H. Buitrago. *Anales AFA*, 12 (2000) 210

¹³ S. B. Concari, R. H. Buitrago, G. Risso, M. Cutrera y M. Battioni. *Anales AFA*, 11 (1999) 246

¹⁴ Y. He, Ch. Yin, G. Cheng, L. Wang, X. Liu & G.Y. Hu, *J. Appl. Phys.* 75 (2) 1994 797

¹⁵ S. Dey, Ch. Roy, A. Pradhan, S. Varma, *J. Appl. Phys.* 87 (3) (2000) 1110

¹⁶ R.J. Needs, A. Mujica, *Phys. Rev. B* 51 (15) (1995) 9652

¹⁷ G. Lucazeau & L. Abello. *J. Mater. Res.*, 12 (9) (1997) 2262

¹⁸ E. Spanakis, E. Stratakis, P. Tzanetakakis, H. Fritzsche, S. Guha, J. Yang, *ICAMS* 19 (2001)