

CRECIMIENTO PREFERENCIAL DE UNA FASE METAESTABLE EN LÁMINAS DE SILICIO NANOCRISTALINO

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

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

⁽²⁾Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (CONICET - UNL) Güemes 3450
(3000) Santa Fe - Argentina

e-mail: sconcari@fiqus.unl.edu.ar

La exposición concentrada de un láser de Ar estándar de 514,5 nm de un espectrómetro Raman sobre láminas delgadas de nc-Si, produce una cristalización preferencial tanto de la fase amorfa como de la cristalina. Dicha cristalización da lugar a la fase metaestable XII del silicio (R8), la cual se forma cuando el silicio es sometido a altas presiones (3 – 9 GPa).

Los resultados obtenidos con láminas depositadas sobre sustratos de vidrio permiten explicar la presencia de la fase R8, la cual estaría producida por la compresión a la que la zona iluminada está sometida por el resto del material al dilatarse por efecto del calentamiento localizado.

La intensidad del pico Raman correspondiente a la fase R8 ($\sim 353 \text{ cm}^{-1}$) decrece con la fracción de cristalinidad de la lámina, y dicha fase podría ser parte del material tal como éste fue preparado (VHF-PECVD).

La presencia de la fase R8 en láminas de nc-Si no ha sido reportada al presente. De acuerdo con los valores obtenidos en nuestras muestras, dicha presencia no afectaría las propiedades optoelectrónicas de las láminas.

Concentrate exposure of 514.5 nm Raman spectrometer standard Ar laser on thin nc-Si films produce preferential crystallization of both amorphous and crystalline phase. Such crystallization corresponds to metastable silicon phase XII (R8). This phase appears when silicon is under high pressure (3 – 9 GPa).

Results obtained with films deposited on glass substrate explain the presence of R8 phase due to the compression of the laser soaked zone by the material next to the spot. Because of heating, the nearing material would not expand at the same rate that the soaked zone, compressing it.

Raman intensity peak of R8 phase ($\sim 353 \text{ cm}^{-1}$) decreases with crystalline fraction of the film and such phase would be part of the material as it was prepared (VHF-PECVD).

Presence of R8 phase in thin nc-Si films has not been reported at present. According to the values obtained in our samples, presence of this phase would not affect optoelectronic properties of the films.

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el silicio preparado sobre vidrio y otros sustratos, en la forma de láminas delgadas, con estructura micro o nanocristalina (tamaño de grano entre 3 y 50 nm) ha sido motivo de interés por sus posibilidades de aplicación en celdas solares, sensores, transistores y dispositivos optoelectrónicos¹⁻⁶.

La espectroscopía de dispersión Raman combinada con otras técnicas ha sido ampliamente utilizada para la caracterización estructural y el control de la cristalinidad de estas láminas⁶⁻¹². La técnica consiste en analizar los espectros de dispersión de la luz de un láser producida por la interacción fotón-fonón, al incidir el haz en la superficie de la muestra. La posición de los picos así como su altura y ancho, permiten identificar la presencia de las distintas fases en la que se encuentra el silicio en la muestra, así como evaluar la concentración relativa con que se encuentra cada una de ellas.

Típicamente se presentan dos picos: un pico agudo en alrededor de 520 cm^{-1} , correspondiente a la dispersión fonónica en modo transversal óptico (TO) de la fase cristalina Si-I, y otro pico correspondiente a la dispersión

producida por el silicio amorfo, típicamente ancho, centrado en 480 cm^{-1} . Se han detectado también en láminas delgadas de silicio depositadas sobre vidrio y otros sustratos por la técnica de deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD), otras contribuciones al espectro de dispersión Raman, en un pico en *ca* 510 cm^{-1} , que puede ser interpretado en términos de una distribución no homogénea de tamaño de grano o efectos de confinamiento de los fonones en los microcristales^{9,13}.

Otras fases del silicio, de las que se conocen doce^{9,14-20} no han sido reportadas al presente en este tipo de láminas.

En este trabajo se informa sobre la presencia de un pico ($\sim 350 \text{ cm}^{-1}$) en los espectros de dispersión Raman de láminas delgadas de silicio depositado sobre distintos sustratos por PECVD de alta frecuencia (VHF). Se interpreta el mismo en términos de la presencia de la fase Si-XII, también denominada R8¹⁷ (pues presenta una estructura romboédrica), así como el origen de la misma.

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las láminas nanocristalinas fueron preparadas en un reactor de PECVD a alta radio frecuencia (50 MHz) descrito en otro trabajo¹⁸, con los parámetros de preparación que se consignan en la Tabla I. La dilución de silano en hidrógeno fue variada en la relación de caudales $C(\text{SiH}_4) = Q(\text{SiH}_4) / [Q(\text{SiH}_4) + Q(\text{H}_2)]$.

TABLA I: CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LÁMINAS DE SILICIO INTRÍNSECO MICROCRISTALINO

Frec. (MHz)	p (Pa)	T (°C)	Potencia (mWcm ²)	Caudal (sccm)	C(SiH ₄) (%)
50	60	~170	~110	40	2-6

Se depositaron las láminas sobre substratos de vidrio Corning 7059.

El espesor de las láminas varía entre 400 y 650 nm, y la velocidad de deposición fue de entre 0,56 y 1,0 Å/s. La cristalinidad de las láminas aumentó con el incremento de la dilución¹⁹, alcanzando el 100 % para el caso de la mayor dilución (concentración del 2 % de silano).

Se utilizó 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. Se obtuvieron espectros de dispersión *in situ*, para diferentes tiempos de aplicación y potencias del láser. Se registraron espectros de dispersión de láminas nanocristalinas y de silicio monocristalino comercial.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros de dispersión Raman obtenidos del sustrato utilizado no presentan picos ni ondulaciones en el rango 300 – 1000 cm⁻¹, para las potencias del haz de láser y para los tiempos de exposición.

La señal obtenida en silicio monocristalino expuesto a la atmósfera por un lapso prolongado (años) es idéntica a la del material inmediatamente después de una limpieza química. Por lo que se deduce que los óxidos superficiales no afectan la señal. El volumen de muestreo se estima en 1000 Å y para los óxidos, entre 50 y 70 Å de profundidad, respectivamente.

La señal de láser cubierto (fondo de ruido) es perfectamente plana, por lo que la respuesta del fotomultiplicador es lineal en todo el rango.

La exposición de silicio monocristalino a una potencia del láser de 100 mW por intervalos menores o iguales a 40 s no altera el pico de 520 cm⁻¹. Para exposiciones más prolongadas, dicho pico sufre un desplazamiento hacia números de onda mayores por efecto térmico, sin que se produzca alteración en la forma del pico.

En la Figura 1 se presentan los espectros de dispersión Raman de silicio monocristalino, obtenidos con potencias y tiempos de exposición crecientes. Se observa un aumento progresivo del pico a 353 cm⁻¹ con relación al de 520 cm⁻¹, y no se detecta ningún otro pico. El pico a 520 cm⁻¹ corresponde a la presencia de la fase I del silicio en interacción con los fonones TO. El mismo no cambia de forma ni de posición, es simétrico y puede ser ajustado con una Lorentziana.

El pico a 353 cm⁻¹ es atribuido a la fase XII. La misma se forma cuando se somete un monocristal de silicio a presiones mayores a 2,6 GPa y menores a 9,3 GPa. Esta estructura está caracterizada por la distorsión de los enlaces tetrahédricos, formando una celda unitaria rombohédrica con ocho átomos¹⁴. Su presencia en los espectros de la Figura 1 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 medida por el material que lo rodea, presentando de este modo un estado de compresión. Aumentando los tiempos de exposición, aumenta la temperatura local y con ello, el volumen dilatado y por ende también aumenta la intensidad de la señal relativa a la fase I.

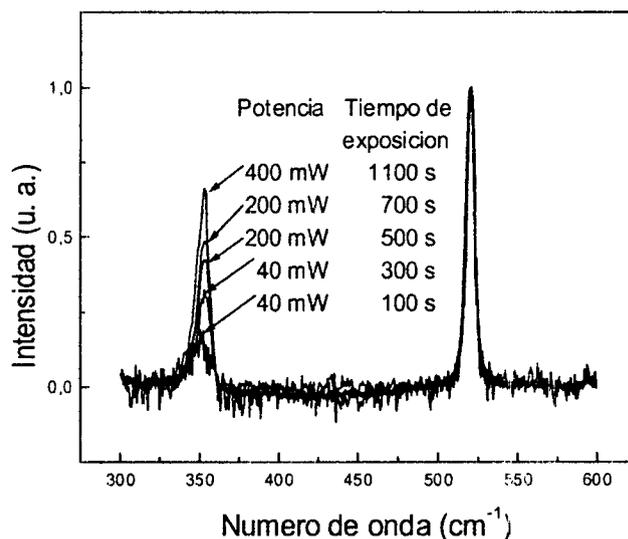


Figura 1: Espectros de dispersión Raman de silicio monocristalino (utilizado como referencia en el equipo Raman) obtenidos con distinta potencia de láser y registrados sucesivamente durante 200 s. Con línea de trazos se presenta el espectro obtenido con potencia de 40 mW y tiempo de adquisición de 40 s.

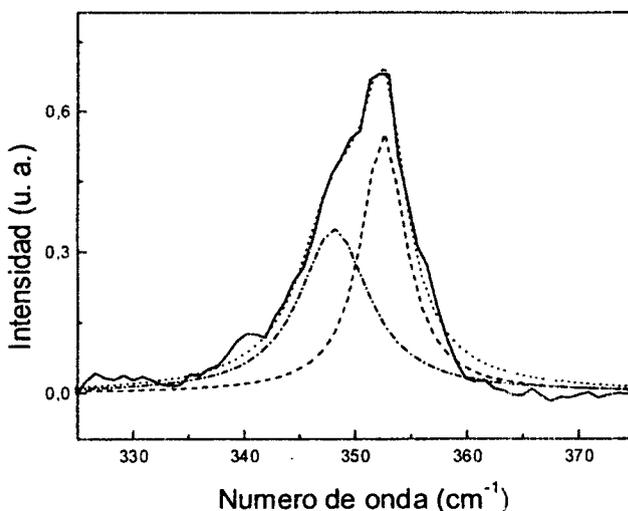


Figura 2: Ajuste del pico de Si-XII con Lorentzianas a 348 cm⁻¹ (---) y 352 cm⁻¹ (---).

Al suspenderse el calentamiento localizado, el pico de 353 cm^{-1} decrece, comprobándose el carácter metaestable de la fase XII, la cual puede coexistir con la fase I a presión y temperatura normales, pero es reversible con un simple recocido a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante dos horas. Ese pico es asimétrico, deconvolucionable en dos curvas lorentzianas centradas en 353 cm^{-1} y 349 cm^{-1} respectivamente, con una relación de áreas de $A(353) / A(349) = 0,45$ (Figura 2). Esta asimetría podría ser interpretada como la superposición de dos efectos: la comprensión localizada que genera la fase XII y un efecto de confinamiento fonónico en el pequeño volumen de Si-XII. Aumentando la exposición al láser, la relación entre las áreas de los picos aumenta a 1, denotando un mayor volumen de material en la fase XII, rodeado por Si-I. Los efectos de confinamiento evidenciados por la asimetría del pico, disminuyen con la exposición.

En la Figura 3 se presentan los espectros Raman de cinco muestras de las láminas de silicio nanocristalino depositadas sobre vidrio Corning 7059 y preparadas bajo diferentes diluciones de silano en hidrógeno. Adquiridos todos ellos bajo las mismas condiciones de potencia y tiempos de exposición del láser. En los espectros correspondientes a las diluciones de 6 y 5 % podemos observar tres picos, a 520 cm^{-1} , que como se vió, identifica a la fase I, ligeramente asimétrico, otro muy ancho alrededor de 480 cm^{-1} , correspondiente a la fase amorfa, y un pico importante a 353 cm^{-1} , ancho y no muy simétrico, que como ya fue expuesto, corresponde a la fase Si-XII. Es decir que aparentemente para estas diluciones podría decirse que las láminas están formadas por pequeños cristales con estructuras I y XII embebidos en una matriz amorfa.

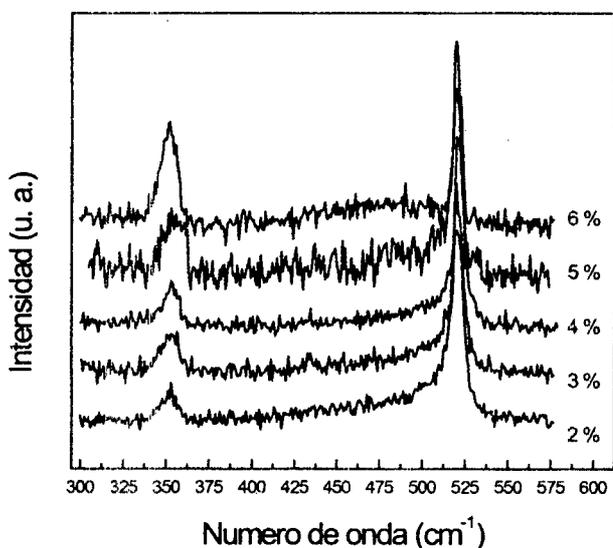


Figura 3: Espectros de dispersión Raman de silicio nanocristalino, obtenidos a 40 mW y 40 s . Los espectros están normalizados al pico de 520 cm^{-1} . Se indica la dilución de preparación correspondiente.

En los espectros correspondientes a las siguientes diluciones (2 - 4 %) se ve que el pico de amorfo desaparece, el de 520 cm^{-1} se vuelve más ancho y asimétrico y el de 353 cm^{-1} disminuye su altura sensiblemente. Podemos interpretar como que los nanocristalitos crecieron coalesciendo entre ellos, predominando en dicho crecimiento, la fase I. La preponderancia de esta fase era esperable dado que es la más estable y en estas láminas la velocidad de deposición fue sustancialmente menor a los anteriores, permitiendo entonces que el cristal tome su estructura estable y remueva las inestables, tales como la rombohédrica Si-XII.

La asimetría y el mayor ancho del pico a 520 cm^{-1} se explica ya sea por una distribución no homogénea de los granos o por efecto de confinamiento fonónico dado el tamaño de los granos.

Los espectros de la Figura 3 fueron tomados bajo las condiciones de menor potencia de láser (40 mW) y tiempo de exposición compatible con el ruido de fondo (40 s). Incrementando sólo el tiempo de adquisición a 100 s (Figura 4) se observa el mismo fenómeno que en el silicio monocristalino pero mucho más pronunciado, el crecimiento de la fase XII llega en el caso de la dilución del 6 %, a ser porcentualmente igual a la de la fase I.

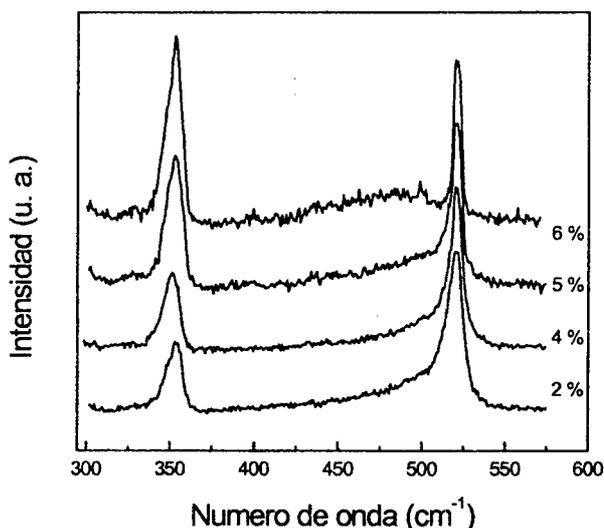


Figura 4: Espectros de dispersión Raman de silicio nanocristalino, obtenidos a 40 mW y 100 s . Los espectros están normalizados al pico de 520 cm^{-1} . Se indica la dilución de preparación correspondiente.

Es interesante notar que sigue presente la fase amorfa en la muestra diluida al 6 %, siendo difícil de determinar en las otras por la forma de la línea de base de los espectros.

Por simple enfriamiento no se recuperan los espectros originales, pero sí después de un recocido de dos horas a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Las medidas de conductividad en función de la temperatura concuerdan con las estructuras cristalinas reveladas por espectroscopía Raman. La muestra

correspondiente al 6 % de dilución tiene un comportamiento eléctrico como el de un material amorfo¹⁹, presentando conductividades muy bajas ($10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) y energía de activación de 0,70 eV. Las láminas depositadas con otras diluciones (2 - 4 %) mejoran notablemente su conductividad ($\sim 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) y disminuyen la fotoconductividad. La conductividad en función de la inversa de la temperatura es una recta de pendiente 0,13 - 0,16 eV, lo que podría interpretarse con un modelo de transporte intergranular controlado por barreras de potencial de ese orden en los bordes de grano.

IV. CONCLUSIONES

Los estudios cristalográficos del silicio bajo efectos de compresión¹⁴ establecen claramente los procesos de transformación desde la fase Si-I (cd) hasta la fase Si-II (β -Sn) tanto por aumento de la compresión como por descompresión. En todos ellos existe una fase intermedia, la Si-III (bc8) presente entre las fases I y XII¹⁷. Esta fase III presenta como señal de dispersión Raman, un pico diferenciado en *ca* 430 cm^{-1} , el cual no se observó en los espectros obtenidos en este trabajo. Tampoco ha sido informado en estudios recientes sobre cristalización de silicio amorfo inducida por láser.

Una explicación posible a estas diferencias es que las muestras bajo estudio en nuestro caso, están a una temperatura elevada ($\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$), 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 transformaciones²¹.

El efecto de la temperatura podría explicar también la diferencia de crecimiento entre el monocristal y una lámina de material nanocristalino²². La conductividad térmica y la disipación son mayores en el monocristal.

Otro 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 R8.

Mediciones realizadas sobre material totalmente amorfo muestran que el crecimiento de ambas fases Si-I y Si-XII es simultáneo.

Una pregunta importante para nuestras experiencias es si la fase XII está presente en las láminas nanocristalinas, o sólo es un efecto del láser. Llama la atención el hecho de que el efecto sea tan distinto entre láminas depositadas con diluciones del 6 % o del 2 - 3 %, diferencia que se mantiene aún después de recocidas las muestras, con lo que se eliminaría la fase metaestable Si-XII¹⁴.

Se sabe también que en un material amorfo en forma de lámina delgada existen tensiones residuales²³ mayores que en un material nanocristalino, porque el proceso de cristalización implica relajamiento de tensiones, por lo que podríamos concluir que la fase Si-XII está presente en las láminas y el láser favorece su desarrollo, siendo éste mayor cuanto mayores tensiones residuales estén presentes en el material. Para confirmar esta hipótesis, se hace necesario medir las muestras con un espectrómetro Raman cuyo láser sea de muy baja potencia ($\sim 4 \text{ mW}$).

Agradecimientos

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 - J. Meier, S. Dubail, J. Cuperus, U. Kroll, R. Platz, P. Torres, J.A. Anna Selvan, P. Permet, N. Beck, Pellaton N. Vaucher, Ch. Hof, D. Fischer, H. Keppner & A. Shah, *J. Of Non-Crystalline Solids* 227-230, 1250 (1998)
- 2 - G. Cicala, P. Capezuto & G. Bruno, *Thin Solid Films* 337, 59 (1999)
- 3 - M. Tzolov, F. Finger, R. Carius & P. Hapke, *J. Appl. Phys.* 81 (11) 7376 (1997)
- 4 - Y. He, Ch. Yin, G. Cheng, L. Wang, X. Liu & G.Y. Hu, *J. Appl. Phys.* 75 (2) 1994 797-803
- 5 - L. Houben, M. Luysberg, P. Hapke, O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, & H. Wagner, *J. Of Non-Crystalline Solids* 227-230, 896 (1998)
- 6 - K. Chen, H. Qin, X. Huang, K. Ikuta, A. Matsuda, & Tanaka, *J. Of Non-Crystalline Solids* 198-200, 891 (1996)
- 7 - G. Cicala, P. Capezuto & G. Bruno, *Thin Solid Films* 337, 59 (1997)
- 8 - J. Zhou, K. Ikuta, T. Yasuda, T. Umeda, S. Yamasaki & K. Tanaka, *J. Non. Cryst. Solids* 227-230, 857 (1998)
- 9 - W. Westlake, & M. Heintze, *J. Appl. Phys.* 77(2):879 (1995)
- 10 - L. C. Wang, D. Feng, Q. Li, Y. L. He & Y. M. Chu, *J. Phys. Condens. Matter* 4, L509 (1992)
- 11 - H. S. Mavi, A. K. Shukla, S. C. Abbi & K. P. Jain, *J. Appl. Phys.* 66 (11) 5322 (1989)
- 12 - Ch. Ossadnik, S. Veprek & I. Gregora, *Thin Solid Films* 337, 148 (1999)
- 13 - S. Veprek, Z. Iqbal, H.R. Oswald, & A. P. Webb, *J. Phys C: Solid State Phys.*, 14, 295 (1981)
- 14 - R. O. Piltz, J. R. Maclean, S. J. Clark, G. J. Ackland, P. D. Hatton, & J. Crain, *Phys. Rev. B* 52 (6) 4072 (1995)
- 15 - A. Kailer, Y. G. Gogotsi, & K. G. Nickel, *J. Appl. Phys* 81 (7) 3057 (1997)
- 16 - R.J. Needs & A. Mujica, *Phys. Rev. B* 51 (15) 9652 (1995)
- 17 - Y. Gogotsi, C. Baek & F. Kirscht, *Semic. Sci. Technol.*, 14 (10) 936 (1999). Erratum *Semic. Sci. Technol.*, 14 (11) 1019 (1999)
- 18 - S. B. Concari, R. H. Buitrago, G. Risso, M. Cutrera y M. Battioni, *Anales AFA*, 11, 246 (1999)
- 19 - S. B. Concari, R. H. Buitrago, G. Risso, M. Cutrera y M. Battioni, *Anales AFA*, 11, 220 (1999)
- 20 - P. Langsfeld, N.H. Nickel & W. Fuhs, *Appl. Phys. Letters*, 76 (13) 1680 (2000)
- 21 - R.J. Needs & A. Mujica, *Phys. Rev. B* 51(15)9652 (1995)
- 22 - G. Lucazeau & L. Abello, *J. Mater. Res.*, 12 (9) 2262 (1997)
- 23 - M.M. de Lima, R.G. Lacerda, J. Vilcarromero & F.C. Marques, *J. Appl. Phys.* 86 (9) 4936 (1999)