

SILICIO MICROCRISTALINO INTRÍNSECO DEPOSITADO POR PECVD DE ALTA FRECUENCIA A MUY BAJA TEMPERATURA

S. B. Concari⁽¹⁾, R. H. Buitrago^{(1),(2)}, G. Risso⁽¹⁾, M. Cutrera⁽²⁾ y M. Battioni⁽²⁾

⁽¹⁾Departamento de Física - Facultad de Ingeniería Química (Universidad Nacional del Litoral)
Santiago del Estero 2829 - (3000) Santa Fe - Argentina

⁽²⁾Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Universidad Nacional del Litoral)
Güemes 3450 - (3000) Santa Fe - Argentina
e-mail: sconcari@fiqus.unl.edu.ar

Este trabajo se centra en determinar correlaciones entre las propiedades ópticas y de transporte eléctrico con las condiciones de deposición, de películas de silicio microcristalino preparadas sobre vidrio corning 7059 en un reactor de PECVD a alta frecuencia de R.F. La dilución en hidrógeno del gas silano usado como reactivo fue variada en el rango (2-6 %). La potencia de R.F., el flujo gaseoso, la presión total y la temperatura del sustrato fueron variadas dentro de un amplio rango.

Las propiedades de tensión-compresión de las películas resultaron ser muy sensibles a la temperatura del sustrato y flujo del gas. Para evitar que las películas se desprendieran del sustrato, se requirió un flujo gaseoso de 40 sscm y muy baja temperatura de deposición (~ 170 C), obteniéndose un material apto para uso fotovoltaico.

Cada muestra fue caracterizada a través de mediciones de conductividad a oscuras, fotoconductividad, gap óptico, coeficiente de absorción, índice de refracción, espectro de dispersión Raman y espectro de transmitancia UV-Vis.

Se obtuvieron películas de silicio con fracción de microcristalinidad superior al 80 %, conductividad a oscuras mayor que $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$, fotoconductividad muy estable bajo iluminación, y correlaciones interesantes entre grado de cristalinidad y coeficiente de absorción y conductividad.

The focus of this work is to determine correlations among optical, electrical transport properties and deposition conditions of microcrystalline films deposited on corning 7059 glass by VHF-PECVD in a capacitive-coupled reactor. The hydrogen dilution of silane reactant gas used was varied in the range (2-6 %). The R.F. power, gas flow, total pressure and substrate temperature were varied in a wide range.

The tension-compression properties of the films showed to be very sensitive to substrate temperature and flow gas. To avoid films peeling low temperature (~ 170 C) and gas flow (40 sscm) were necessary. A material of suitable photovoltaic characteristics was obtained.

Dark conductivity, photoconductivity, optic gap, absorption coefficient, refraction index, Raman spectroscopy and UV-Vis transmittance were used to characterize each sample.

The films obtained have microcrystalline fraction greater than 80 %, dark conductivity higher than $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$, very stable photoconductivity, and interesting correlations among crystal size, absorption coefficient and dark conductivity.

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el silicio preparado en forma de películas delgadas con estructura micro o nanocristalina (tamaño de grano entre 3 y 50 nm) ha sido motivo de interés de diversos grupos de investigación internacionales¹⁻⁵ no sólo por sus posibilidades como material de base en celdas solares, sensores y transistores (TFT), sino también por ciertos efectos cuánticos tales como el corrimiento del gap hacia el azul, fotoluminiscencia y electroluminiscencia visible y tunelaje de resonancia. Estas últimas propiedades tienen posibilidades de aplicación en dispositivos optoelectrónicos⁶.

Su uso en celdas solares tiene básicamente interés por dos aspectos, el primero referido a la tecnología de preparación, porque utiliza la misma infraestructura que la

del silicio amorfo, y segundo, porque sus propiedades permanecen inalteradas bajo iluminación prolongada.

La preparación de silicio microcristalino utilizando la deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD) con silano diluido en hidrógeno tiene la ventaja de lograr una pasivación de los defectos por el hidrógeno a la vez que utiliza una tecnología ya bien establecida para el silicio amorfo.

Si bien se han realizado numerosos estudios existen aún algunos aspectos a resolver relacionados con los espesores de las películas requeridos para una absorción del 90 % del espectro solar, la velocidad de deposición y las propiedades de transporte. Como lo proponen otros autores^{2,7,8}, es necesario profundizar los conocimientos sobre las propiedades optoelectrónicas, estructurales y de absorción luminica del silicio microcristalino.

En este trabajo se realiza un estudio del efecto de la dilución de silano en hidrógeno, utilizados como gases reactivos, buscando optimizar las propiedades optoelectrónicas, con el coeficiente de absorción, dadas las bajas velocidades de deposición que se obtienen aún trabajando a altas frecuencias de R.F.

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las películas microcristalinas fueron preparadas sobre vidrio Corning 7059 en un reactor de PECVD a alta frecuencia (50 MHz). La potencia de radio frecuencia (RFPD), el flujo gaseoso (Q), la presión total (p) y la temperatura del sustrato (T) fueron variados dentro de un amplio rango: 110 - 320 mW cm⁻², 10 - 72 sscm, 45 - 100 Pa, y 150 - 250 °C, respectivamente.

Para los parámetros optimizados de preparación de películas intrínsecas, consignados en la Tabla I, se varió la dilución de silano en hidrógeno con una relación de caudales $C(\text{SiH}_4) = Q(\text{SiH}_4) / [Q(\text{SiH}_4) + Q(\text{H}_2)]$ en el rango (2-6 %).

TABLA I: CONDICIONES DE PREPARACIÓN OPTIMIZADAS DE PELÍCULAS DE SILICIO INTRÍNSECO MICROCRISTALINO

FRFD (MHz)	p (Pa)	T (°C)	RFPD (mWcm ⁻²)	Q (sccm)	C(SiH ₄) (%)
50	60	~170	~110	40	2-6

Todas las películas fueron sometidas a mediciones de conductividad a oscuras (σ_d) en función de la temperatura (T) en el rango 25-190 °C, de fotoconductividad (σ_{ph}) a temperatura ambiente (~25 °C) y bajo condiciones estándares de iluminación (AM 1,5 y 82 mW cm⁻²). Se utilizaron para ello, electrodos de pintura de grafito en configuración coplanar.

Los espectros de transmitancia UV-vis fueron registrados para radiación de longitud de onda comprendida en el rango 350-3000 nm.

Se registraron espectros de transmitancia para radiación de longitud de onda comprendida en el rango 350-3000 nm, y espectros de dispersión Raman con radiación de excitación de argón de 514,5 nm.

El índice de refracción (n) y el espesor (t) de las películas fueron determinados a partir de los espectros de transmisión por el método de Swanepoel⁹.

El coeficiente de absorción (α), evaluado para una energía de 2,0 eV y el gap óptico (Eg) fueron obtenidos del espectro de transmisión óptica.

Del gráfico de σ_d vs T⁻¹ se determinó la pendiente. Al valor de dicha pendiente la denominamos energía de activación (Ea). Este valor coincide con la energía de activación si el material contiene una sola fase, como es el caso del silicio amorfo.

III. RESULTADOS

La mayor dificultad inicial fue encontrar un conjunto de variables operacionales que dieran películas con buena adherencia al sustrato. Esto explica la baja temperatura de deposición de 170 °C cuando en la literatura se informan valores de entre 200 y 350 °C.

El índice de refracción de las muestras así como la velocidad de deposición y el espesor se presentan en la Tabla II. La velocidad de deposición disminuye con la dilución con hidrógeno.

TABLA II: ÍNDICE DE REFRACCIÓN, VELOCIDAD DE DEPOSICIÓN Y ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DE SILICIO

C(SiH ₄) (%)	2	3	4	5	6
n	2,8	3,5	2,8	3,1	3,0
v (Å s ⁻¹)	0,56	0,65	0,71	0,93	1,0
t (nm)	405	469	509	668	657

En las muestras de silicio intrínseco, cuando la concentración de silano en hidrógeno se encuentra entre el 6 - 2 %, la cristalinidad aumenta con el incremento de la dilución, superando el 80 % para el caso de la mayor dilución. En la Figura 1 se presentan algunos espectros de dispersión Raman de películas de silicio microcristalino intrínseco depositadas sobre vidrio Corning 7059 en los que se aprecia la contribución creciente del pico de 520 cm⁻¹ (correspondiente a la dispersión fonónica en modo transversal óptico (TO) del cristal), con la dilución.

Este crecimiento de la altura del pico en 520 cm⁻¹ estaría también correlacionado con el incremento en el tamaño de grano¹⁰. Este incremento del tamaño de grano y de la cristalinidad con la dilución ha sido reportado por Chou et al¹¹ para diluciones en el rango 2 - 5 %. El modelo de estos autores basado en el crecimiento del material a partir de centros de nucleación, explica que cuando la dilución es baja (5 - 6 %) las películas depositadas contienen una gran concentración de material amorfo debido a la gran cantidad de centros de crecimiento. Al aumentar la dilución, los microcristales comienzan a formarse debido a la mayor distancia media entre los centros de crecimiento.

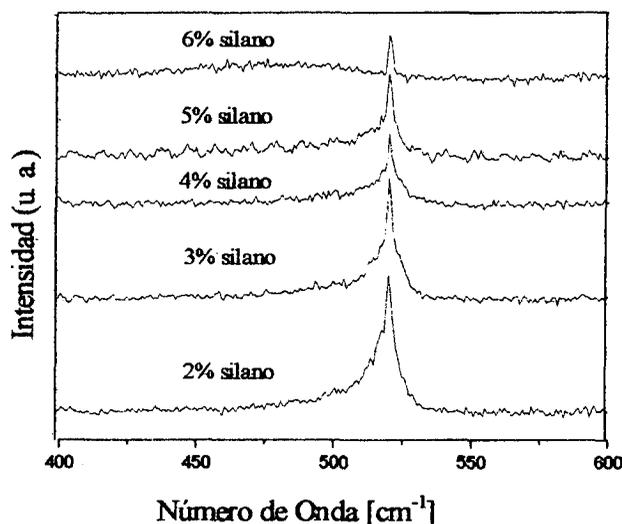


Figura 1: Espectros de dispersión Raman de películas de silicio microcristalino intrínseco para dilución de silano en hidrógeno entre el 2 % y el 6 %.

En efecto, en los espectros de las películas de mayor concentración de silano (5 y 6 %) se puede observar también un pico ancho centrado en 480 cm^{-1} que corresponde al modo TO del silicio amorfo. El pico en 520 cm^{-1} es asimétrico y puede reproducirse con la suma de dos picos lorentzianos centrados en 520 y alrededor de 510 cm^{-1} respectivamente. El pico en 510 cm^{-1} es atribuible al material que forma la zona intergranular.

Las películas nanocristalinas presentan una fotoconductividad pequeña pero muy estable bajo condiciones estándares de iluminación y valores de conductividad a oscuras $> 10^{-3} (\Omega\text{ cm})^{-1}$. Estos valores son superiores a los reportados por otros autores^{12,13} para condiciones similares de deposición y comparables con los resultados de Asano¹⁴, Siebke et al⁸ y por el grupo de Neuchâtel¹⁵.

Las medidas de conductividad a oscuras en función de la temperatura se muestran en la Figura 2. El efecto de la dilución en hidrógeno es notable, la conductividad a temperatura ambiente crece seis órdenes de magnitud para diluciones entre 6 y 2 %.

Para 6 % el comportamiento es similar al de un material amorfo, a pesar que el espectro de Raman muestra un pico bien definido en 520 cm^{-1} . Esto significa que las películas están formadas por una matriz amorfa con pequeños cristales embebidos en ella, sin tener continuidad. Es decir, el transporte eléctrico está controlado por la fase amorfa. A medida que la dilución aumenta, los cristales crecen y llegan a formar una película continua, sin material amorfo, y el transporte es controlado por los potenciales de barrera intergranular.

Curiosamente, el comportamiento de la conductividad en función de la temperatura en un material microcristalino es similar al de uno amorfo, pero el significado físico de las energías de activación indicadas en la Figura 2, no se corresponde en absoluto con la misma propiedad física. Será motivo de un próximo trabajo presentar un modelo que interprete el transporte eléctrico en materiales microcristalinos con alta fracción de cristalinidad.

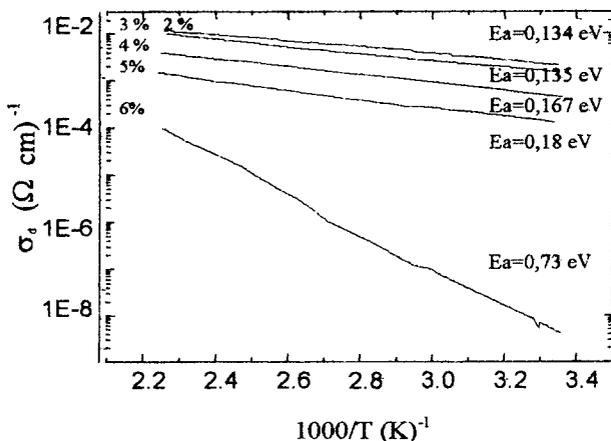


Figura 2: Conductividad a oscuras en función de la temperatura de muestras de silicio intrínseco.

En la Figura 3 se presenta el coeficiente de absorción de las muestras en función de la energía del fotón en el rango visible. Se puede observar que α aumenta con la dilución en ese rango. Veprek et al¹⁶ han atribuido este crecimiento en la absorción del silicio microcristalino al mejoramiento del camino óptico debido a la dispersión interna por bordes de grano o regiones tensionadas, o debido a rugosidad superficial. Sin embargo, la rugosidad media de muestras similares obtenidas por AFM¹⁷ es de algunos nanómetros, longitud mucho menor que la longitud de onda del fotón incidente en ese rango, de modo que el incremento de la absorción en estas películas no estaría dado por la dispersión difusa de luz en la superficie rugosa. Por otra parte, el tamaño de los cristales es muy pequeño ($< 20\text{ nm}$) y los efectos de confinamiento pueden superar cualquier otro efecto.

En este rango de energía del fotón las transiciones ópticas son predominantemente indirectas y asistidas por fonones. Interpretamos, como proponen Kalkan y Fonash¹⁰, que el pequeño tamaño de grano de las muestras microcristalinas incrementa el confinamiento de los fonones y con ello se favorecen las transiciones ópticas, lo cual incrementa la absorción. El aumento de α con la disminución del tamaño de grano ya ha sido antes reportado⁸.

Paralelamente, este incremento en la absorción está correlacionado con el ensanchamiento del pico de Raman en $\sim 510\text{ cm}^{-1}$. Ambos efectos son atribuidos en este modelo al confinamiento espacial de los fonones (acústicos y ópticos) en los granos microcristalinos. Esta localización ha sido también observada en silicio amorfo¹⁹.

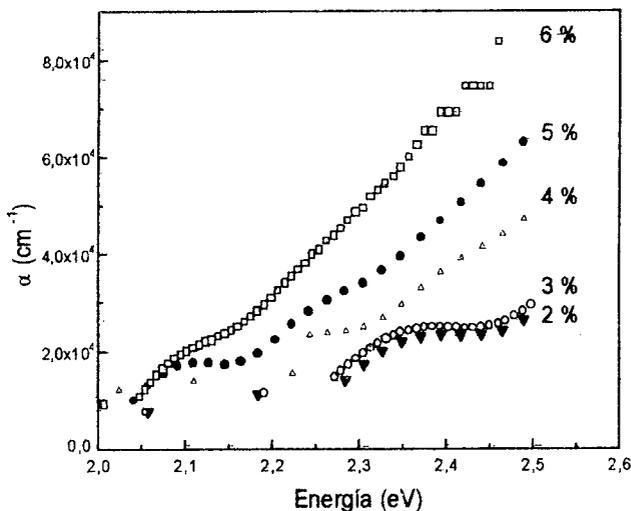


Figura 3: Coeficiente de absorción de muestras de silicio para energías en el rango visible. Se indica la dilución de silano en hidrógeno correspondiente a cada muestra.

IV. CONCLUSIONES

Se han optimizado una serie de parámetros que afectan las condiciones de deposición de películas delgadas de silicio microcristalino por PECVD.

La conductividad a oscuras de las muestras y la fracción de material cristalino se correlacionan directamente con la dilución de silano en hidrógeno e inversamente con la velocidad de deposición.

Para obtener velocidades de deposición aceptables para aplicaciones comerciales de películas delgadas para celdas solares, se debe resolver el compromiso entre aumentar la dilución con la consecuente disminución de la fracción de cristalinidad.

Las láminas obtenidas poseen propiedades que las hacen potencialmente aptas para aplicaciones fotovoltaicas, con fracción de microcristalinidad superior al 80 %, conductividad a oscuras mayor que $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$, y fotoconductividad muy estable bajo iluminación.

Agradecimientos

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

Referencias

1. Meier, J., Dubail, S., Cuperus, J., Kroll, U., Platz, R., Torres, P., Anna Selvan, J.A., Permnet, P., Beck, N., Pellaton Vaucher, N., Hof, Ch., Fischer, D., Keppner H. & Shah, A. *J. Of Non-Crystalline Solids* 227-230, 1250 (1998)
2. Cicala, G., Capezzuto P. & Bruno, G. *Thin Solid Films* 337, 59 (1999)
3. Tzolov, M., Finger, F., Carius, R & Hapke, P. *J. Appl. Phys.* 81 (11) 7376 (1997)
4. He, Y., Yin, Ch. Cheng, G., Wang, L., Liu, X. & Hu, G.Y. *J. Appl. Phys.* 75 (2) 1994 797-803
5. Houben, L., Luysberg, M., Hapke, P., Vetterl, O., Finger, F., Carius, R. & Wagner, H. *J. Of Non-Crystalline Solids* 227-230, 896 (1998)
6. Chen K., Qin, H., Huang, X., Ikuta, K., Matsuda, A. & Tanaka, K. *J. Of Non-Crystalline Solids* 198-200, 891 (1996)
7. Roca i Cabarrocas, P., Hamma, S., Sharma, S.N., Viera, G., Bertran, E. & Costa, J. *J. Of Non-Crystalline Solids* 227-230, 871 (1998)
8. Siebke, F., Yata, S., Hishikawa, Y. & Tanaka, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, 1730 (1998)
9. Swanepoel, R. *J. Phys. E.: Sci. Instrum.* 16, 1214 (1983)
10. Kalkan, A.K. & Fonash, S. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 467, 319 (1997)
11. Chou, J-S., Sah, W-J. & Lee, S-Ch. *Materials Chemistry and Physics*, 32, 273 (1992)
12. Hapke, P. & Finger, F. *J. Of Non-Crystalline Solids* 227-230, 861 (1998)
13. Wang, L. C., Feng, D., Li, Q., He, Y.L. & Chu, Y.M. *Phys. Condens. Matter.* 4 L509 (1992)
14. Asano, A. *Appl. Phys. Lett.* 56 (6) 533 (1990)
15. Meier, J., Torres, P., Platz, R., Dubail, S., Kroll, U., Anna Selvan, J.A., Pellaton Vaucher, N., Hof, Ch., Fischer, D., Keppner, H., Shah, A., Ufert, K.D., Giannoules, P. & Koehler, J. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 420, 3 (1996)
16. Veprek, S., Iqbal, Z., Oswald, H & Webb, A. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 14 (1981) 295-308
17. Concari, S.B., Buitrago, R.H., Risso, G., Cutrera, M. & Battioni, M. Un estudio con espectroscopía Raman de películas delgadas de silicio microcristalino dopado tipo p. 84° Reunión Nacional AFA. (Enviado para su publicación).
18. Scholten, A.J., Akimov, A.V., Verleg, P.A., Dijkhuis, J.I. & Meltzer, R.S. *J. Of Non-Crystalline Solids* 164-166, 923 (1993)
19. Diehl, F., Scheib, M., Schröder, B & Oechsner, H. *J. Of Non-Crystalline Solids* 227-230, 973 (1998)

CEILAP
CITEFA - CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 - VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA