

# UN ESTUDIO CON ESPECTROSCOPIA RAMAN DE PELÍCULAS DELGADAS DE SILICIO MICROCRISTALINO DOPADO TIPO P

**S. B. Concari<sup>(1)</sup>, R. H. Buitrago<sup>(1),(2)</sup>, G. Risso<sup>(1)</sup>, M. Cutrera<sup>(2)</sup> y M. Battioni<sup>(2)</sup>**

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

<sup>(2)</sup>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

Se estudian las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas microcristalinas de silicio tipo p, depositadas a muy baja temperatura en función de la concentración de diborano en los gases de reacción y de la naturaleza del sustrato.

Las películas fueron depositadas sobre vidrio corning 7059, acero inoxidable y un óxido transparente conductor (TCO) en un reactor tipo VHF-PECVD, capacitivamente acoplado, empleando como gas de plasma una mezcla de silano altamente diluido con hidrógeno, y diborano.

Los espectros de dispersión Raman revelan un claro efecto de la concentración de boro sobre la fracción de cristalinidad, evidenciada por un pico asimétrico alrededor de los  $520\text{ cm}^{-1}$ , ajustable por dos picos lorentzianos. Uno de ellos ( $520\text{ cm}^{-1}$ ) se corresponde con la dispersión fonónica en modo transversal óptico (TO) del seno del material y el otro ( $\sim 510\text{ cm}^{-1}$ ) es interpretado en términos de una distribución no homogénea de grano o contribución fonónica de superficie intergranular.

A pesar de la baja temperatura de deposición, el boro en altas concentraciones induce la formación de cristales (fracción cristalina superior al 90 %), y aún en concentraciones bajas, fracciones cristalinas superiores al 40 %.

Structural, optical and electrical properties of microcrystalline p-type silicon thin films deposited at very low temperature were studied for different diborane concentration in reaction gases and substrate type.

The films were deposited on corning 7059 glass, stainless steel and TCO by VHF-PECVD in a capacitive-type reactor. The reactant gas used were mixtures of silane highly diluted with hydrogen and diborane.

Dispersion Raman spectra reveals a clear effect of boron concentration on crystalline fraction, observed through an asymmetric peak around  $520\text{ cm}^{-1}$ . Two lorentzian peaks fit such peak. One of them corresponds to transverse optic (TO) mode phonon dispersion from the bulk material ( $520\text{ cm}^{-1}$ ) and the other ( $\sim 510\text{ cm}^{-1}$ ) could be attributed to a non-homogeneous distribution of grain size or an intergranular surface phonon contribution.

Despite of the low deposition temperature, high boron concentrations induce crystal formation (crystalline fraction greater than 90 %), and even with low concentrations, crystalline fractions greater than 40 % are obtained.

## I. INTRODUCCIÓN

Películas delgadas de silicio micro y nanocristalino presentan una mayor absorción óptica de fotones de energía en el rango 1 a 3 eV, comparado con el material cristalino, propiedad que lo convierte en un material promisorio para la fabricación de dispositivos basados en el efecto fotoemisor del silicio<sup>1</sup>. Cuando el tamaño del cristal es reducido a unos pocos nanómetros, se obtienen propiedades convenientes para aplicaciones en dispositivos ópticos y eléctricos<sup>2</sup> y multijunturas y celdas solares tipo p-i-n<sup>3</sup>.

Pero el hecho de que el tamaño de los cristales es del orden de unos pocos nanómetros, implica que una gran porción del material consiste en regiones de interfaces o intergranular. Esta región en un material nanocristalino tiene una influencia significativa en la estructura, y en las propiedades ópticas y eléctricas del mismo.

La técnica de deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD) ha alcanzado un gran

interés en los últimos años para la fabricación de películas delgadas de silicio hidrogenado nanocristalino (nc-Si:H) debido a que la tecnología involucrada está muy desarrollada. Uno de los gases más empleados es el  $\text{SiH}_4$  altamente diluido en hidrógeno, helio y/o argón. Utilizando esta técnica, se han reportado fracciones de cristalinidad cercanas al 100 % en nc-Si:H intrínseco<sup>2,4,5</sup>, tipo p<sup>6</sup> y tipo n<sup>6-8</sup>.

La espectroscopía de dispersión Raman combinada con otras técnicas ha sido utilizada para el control de la cristalinidad de películas de silicio depositadas sobre vidrio y otros sustratos<sup>2,9-13</sup>.

La concentración del gas dopante en la preparación del material dopado es una de las variables en el proceso de deposición que influye sensiblemente sobre las propiedades del mismo.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de nc-Si:H tipo p

depositadas por PECVD a alta frecuencia (VHF), en función de la concentración de diborano en el gas reactivo. Las condiciones de deposición se ajustaron de modo de obtener un material de buenas características para uso fotovoltaico. El efecto del sustrato en el crecimiento de los nanocristales también fue analizado.

## II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las películas fueron depositadas sobre vidrio Corning 7059 en un reactor VHF-PECVD acoplado capacitivamente a 50 MHz. Los electrodos planos de 20 cm de diámetro están separados 1,35 cm. El sistema cuenta con una cámara de preparación de soluciones conectada en paralelo al reactor de PECVD. La concentración de las soluciones se determina por medidas de la presión absoluta en la cámara.

Se emplearon soluciones de hasta el 1% de diborano en silano diluyendo luego hasta una concentración volumétrica del 6% en hidrógeno ( $\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 6/94$ ). Las condiciones de preparación se presentan en la Tabla I.

TABLA I: CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE SILICIO NANOCRISTALINO TIPO P

FRFD (MHz)	p (Pa)	T (°C)	RFPD (mWcm <sup>-2</sup> )
50	60	~150	~110

C(H <sub>2</sub> )/ C(SiH <sub>4</sub> + B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	Q (sccm)	v (Ås <sup>-1</sup> )	C(B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) (%)
94/6	20	0,5-1	0-1

Sobre sustratos de vidrio Corning 7059, acero inoxidable y TCO se depositaron películas de espesor variable en el rango 60-240 nm para analizar el efecto del sustrato en las primeras capas del material depositado.

Las películas fueron sometidas a mediciones de conductividad a oscuras, fotoconductividad, espectroscopia de transmitancia UV-Vis, de dispersión Raman, de transmisión electrónica (TEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Para las mediciones de conductividad a oscuras ( $\sigma_d$ ) en función de la temperatura (T) en el rango 25-190 °C, se utilizaron electrodos de pintura de grafito en configuración coplanar. Al igual que para las de fotoconductividad ( $\sigma_{ph}$ ) a temperatura ambiente (~25 °C) y bajo condiciones estándares de iluminación (AM 1,5 y 82 mW cm<sup>-2</sup>).

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

Los espectros de dispersión Raman fueron obtenidos con radiación de excitación de argón de 514,5 nm.

La nanoestructura de las películas fue estudiada por microscopía TEM, empleando un haz de electrones de 200 KeV.

Las imágenes de AFM fueron registradas en aire a presión atmosférica.

## III. RESULTADOS

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 Swanepoel<sup>14</sup>. El índice de refracción de las muestras resultó estar comprendido en el rango 2,85-3,50 y el espesor en el rango 400-670 nm.

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

Del gráfico de  $\sigma_d$  vs T<sup>-1</sup> 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.

En la Figura 1 se presentan los valores de  $\sigma_d$  y Ea en función de la concentración de diborano en la mezcla diluida de silano e hidrógeno. Puede apreciarse el efecto de compensación que tienen pequeñas cantidades de dopaje, compensando los estados donores y reduciendo la conductividad a valores inferiores a 10<sup>-8</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> y que las condiciones óptimas del material se obtienen para una concentración de diborano de 0,5%, que corresponde a un mínimo de Ea (7 10<sup>-3</sup> eV) y máximo de  $\sigma_d$  (1,2 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). Este valor es superior al máximo valor reportado por<sup>15</sup> de 10<sup>-4</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> y comparable con el de otros estudios<sup>6</sup>.

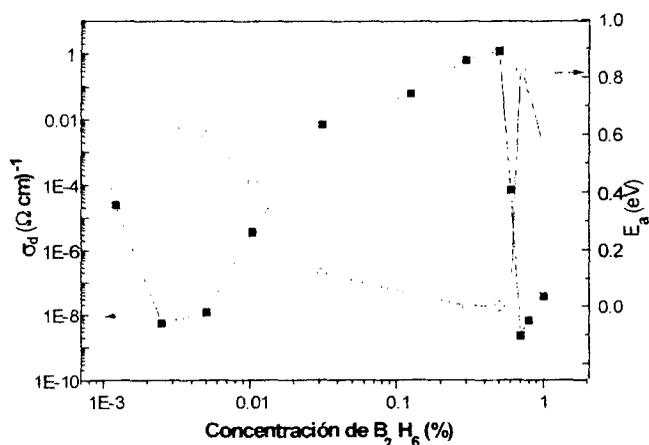


Figura 1: Conductividad (■) y energía de activación (o) en función de la concentración de diborano en la mezcla de gases de reacción. Las líneas llenas se trazan sólo a los efectos de facilitar la visualización.

En la Figura 2 se presentan los espectros Raman de algunas de las películas preparadas con diferentes concentraciones de diborano. Los espectros revelan un claro efecto de la concentración de diborano en la mezcla de gases de preparación sobre la fracción de cristalinidad, evidenciada por un pico asimétrico alrededor de los 520 cm<sup>-1</sup>. Dicho pico fue deconvolucionado con dos picos lorentzianos (Figura 3). Uno de ellos (520 cm<sup>-1</sup>) se corresponde con la dispersión fonónica en modo transversal óptico (TO) del seno del material y el otro (~510 cm<sup>-1</sup>) puede ser interpretado en términos de una distribución no homogénea de tamaño de grano o contribución fonónica de superficie<sup>10,16</sup>.

La fracción de cristalinidad fue evaluada como el cociente entre la integral del pico asignado a la fase cristalina 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  $480\text{ cm}^{-1}$ . Los valores de fracción cristalina así calculados deben ser considerados sólo aproximados pues la señal de Raman a  $520\text{ cm}^{-1}$  del nc-Si:H puede variar en un factor de 5 mientras la señal a  $480\text{ cm}^{-1}$  permanece casi igual<sup>17</sup>.

A pesar de la baja temperatura de deposición, el boro en altas concentraciones en la mezcla de preparación induce una alta fracción de cristalinidad ( $> 90\%$ ), y en concentraciones bajas, fracciones mayores al  $40\%$ . Sin embargo, al aumentar la concentración de diborano por encima del  $0,5\%$ , la fracción de cristalinidad disminuye.

El efecto del sustrato en la cristalinidad del material inicialmente depositado es estudiado a través del espectro Raman de películas de distintos espesores, obtenidas controlando el tiempo de deposición.

La formación de los nanocristales resulta fuertemente dependiente del sustrato, como se evidencia de los espectros Raman de las Figuras 4 y 5.

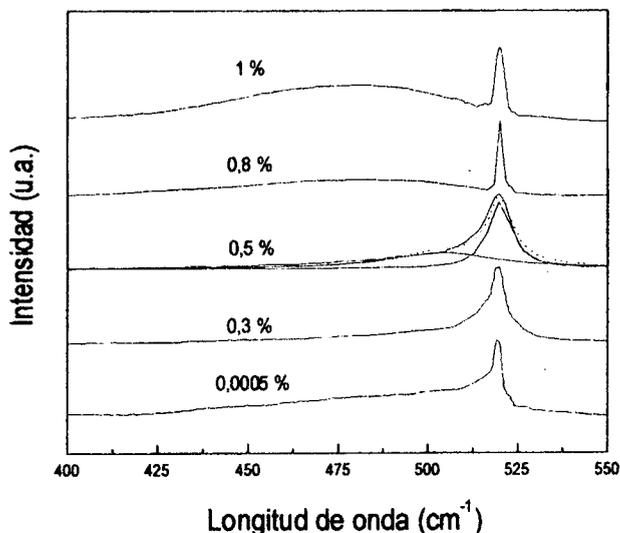


Figura 2: Espectros Raman de muestras preparadas con concentraciones de diborano entre 0 y 1%. Se superpone el ajuste del pico del espectro para 0,5 % (...) con dos curvas lorentzianas (—). Los espectros han sido desplazados verticalmente para su mejor visualización.

La formación de cristales, evidenciada por la aparición del pico de dispersión Raman de  $520\text{ cm}^{-1}$ , está presente en los primeros  $100\text{ Å}$  sobre vidrio, mientras que sobre acero inoxidable y TCO las primeras capas están constituidas sólo por material amorfo. Esta capa supera los  $230\text{ Å}$  sobre el acero inoxidable y los  $150\text{ Å}$  en el TCO.

Estos espesores mínimos de incubación del silicio nanocristalino estarían asociados, de acuerdo con la explicación dada por Roca i Cabarrocas et al<sup>18</sup>, a la

interacción selectiva entre la capa creciente del material y el sustrato.

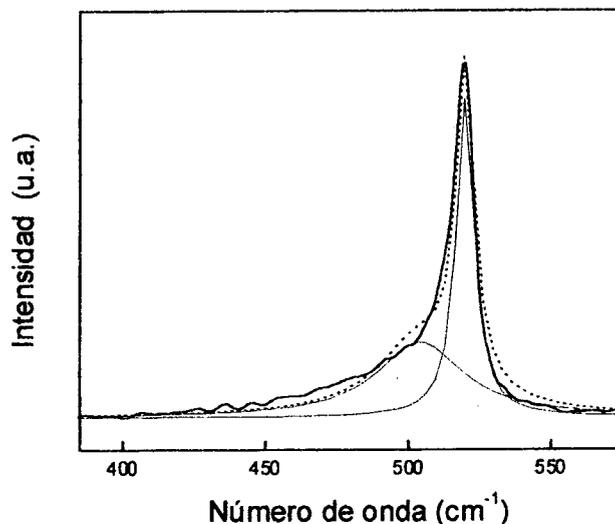


Figura 3: Espectro Raman de la película de silicio hidrogenado preparado con una concentración de diborano del 0,5 % y su ajuste (...) con dos curvas lorentzianas (—).

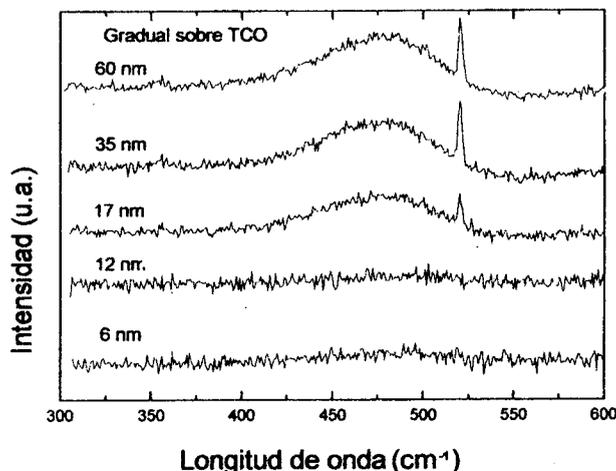


Figura 4: Espectros Raman obtenidos de distintos espesores de silicio depositado sobre TCO a los que se les ha sustraído el del sustrato. El espesor de la muestra se indica en la figura. Los espectros han sido desplazados verticalmente para su mejor visualización.

En la Figura 6 se muestran las micrografías TEM de muestras preparadas con concentraciones de diborano de  $0\%$  y  $0,5\%$ . Puede observarse en el difractograma correspondiente, el carácter notablemente más cristalino de la muestra dopada.

Las imágenes obtenidas por AFM permiten comparar la morfología de la superficie de las muestras. En la Figura 7 se presenta a modo de ejemplo, las correspondientes a muestras preparadas con concentraciones de diborano de  $0,0025\%$ ,  $0,5\%$  y  $1\%$  respectivamente. Se observan dos tipos de grano: grandes gránulos con diámetros del orden de  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ , distribuidos de manera no homogénea, y granos más pequeños

distribuidos homogéneamente. Aunque la morfología de la superficie de grano pequeño no cambia substancialmente, la muestra preparada con el 0,5 % de diborano presenta mayor coalescencia y tamaño de grano superior. Tampoco se observan en esa muestra los gránulos grandes. Estas partículas son responsables del deterioro de las propiedades optoelectrónicas (disminución de  $\sigma_d$ , aumento de  $E_a$  y decrecimiento de la transmisión en el rango visible).

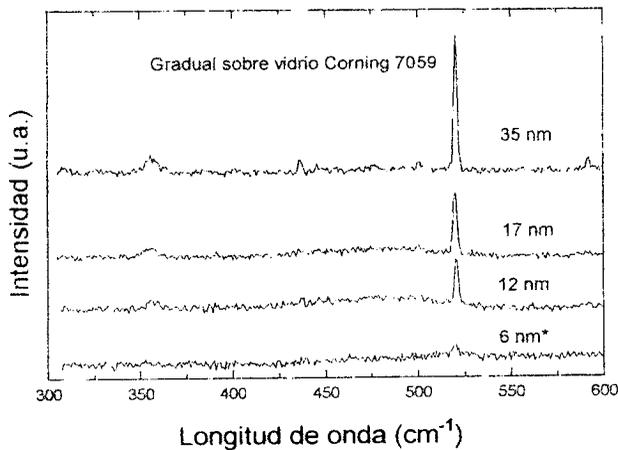


Figura 5: Espectros Raman obtenidos de distintos espesores de silicio depositado sobre vidrio Corning 7059 a los que se les ha sustraído el del sustrato. El espesor de la muestra se indica en la figura. Los espectros han sido desplazados verticalmente para su mejor visualización.

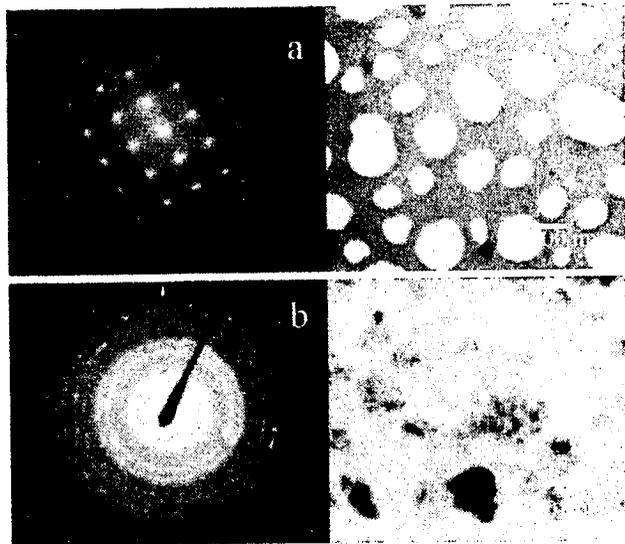


Figura 6: Difractogramas de transmisión de silicio (a) dopado con 0,5 % de diborano en la mezcla de gases y (b) silicio intrínseco, y sus correspondientes micrografías.

En la Tabla II se presentan la rugosidad media (RMS) y la altura media (h) de la superficie de las muestras, calculados a partir de las imágenes de AFM. La rugosidad

máxima se obtuvo en la muestra depositada con el 0,5 % de diborano.

TABLA II: RUGOSIDAD MEDIA (RMS) Y ALTURA MEDIA (h) DE LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS PREPARADAS SOBRE VIDRIO CORNING 7059

C(B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) (%)	RMS (nm)	h (nm)
0	4,9	15
0,0025	4,6	12
0,0104	5,2	16
0,0312	4,9	11
0,125	4,3	13
0,5	9,1	26
0,6	5,3	16
0,7	5,5	17
0,8	7,0	12
1	1,7	7,0

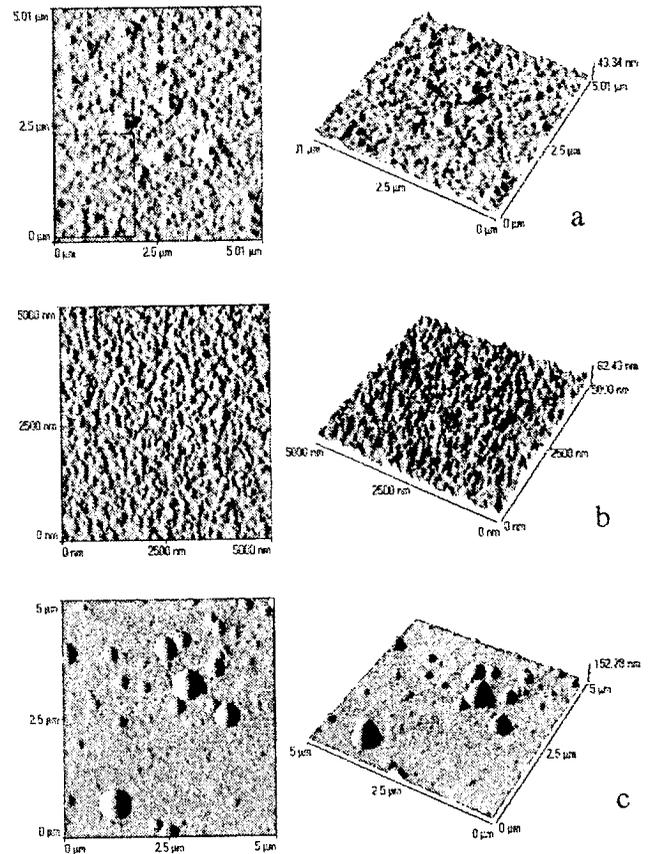


Figura 7: Imágenes AFM de muestras preparadas con (a) 0,0025 %, (b) 0,5 % y (c) 1 % de diborano.

#### IV. CONCLUSIONES

Se estudió el efecto producido por la concentración de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> en la mezcla de gases de descomposición en la preparación de películas delgadas de silicio hidrogenado

tipo p nanocrystalino depositado sobre vidrio. Con valores inferiores al 0,5 % dicha concentración promueve la formación de nanocristales para las condiciones de preparación utilizadas. Con concentraciones superiores la fracción cristalina decrece.

Para la concentración del 0,5 % se obtuvo un material con las mejores propiedades electro-ópticas y morfológicas para aplicaciones fotovoltaicas: alta conductividad a oscuras:  $1,2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , amplio gap óptico: 1,43 eV, un coeficiente de absorción alto:  $9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  para 2 eV, baja energía de activación:  $7 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ , y mayor coalescencia de grano y rugosidad de la superficie.

La selectividad del sustrato analizado debería ser considerado en la aplicación de películas delgadas de silicio microcristalino en celdas p-i-n.

Finalmente, es de destacar que la temperatura de deposición que se usó en nuestro trabajo está próxima a las más bajas reportadas.

#### Agradecimientos

Las mediciones de TEM y AFM fueron realizadas en el CIEMAT, por lo que los autores agradecen a la Dra. María Teresa Gutiérrez.

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

- Willardson, R.K. & Weber, E.R. (Eds.) "Light emission in silicon from Physics to devices, semiconductors and semimetals". Vol. 49. Academic Press, New York (1997)
- Cicala, G., Capezzuto, P. & Bruno, G. *Thin Solid Films* 337, 59 (1997)
- Meier, J., Fluckinger, R., Keppner, H. & Shah, A. *Appl. Phys. Lett.* 65 (7) 860 (1994)
- Siebke, F., Yata, S., Hishikawa, Y. & Tanaka, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, 1730 (1998)
- Zhōu, J.H., Ikuta, K., Yasuda, T., Umeda, T. & Yamasaki, S. *Appl. Phys. Lett.* 71 (11) 1534 (1997)
- Rubino, A., Addonizio, M.L., Conté, G., Nobile, G., Terzini, E. & Madan, A. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 297, 509 (1993)
- Veprek, S., Sarott, F. *J. Non Cryst. Solids* 137/138, 733 (1991)
- Nakahata, K., Niida, A., Kamiza, T., Fortmann, C.A. & Shimitzu, I. *Thin Solid Films* 337, 45 (1998)
- Zhou, J., Ikuta, K., Yasuda, T., Umeda, T., Yamasaki, S. & Tanaka, K. *J. Non. Cryst. Solids* 227-230, 857 (1998)
- Westlake, W. & Heintze, M. *J. Appl. Phys.* 77 (2) 879 (1995)
- Wang, L.C., Feng, D., Li, Q., He, Y.L. & Chu, Y.M. *J. Phys. Condens. Matter.* 4, L509 (1992)
- Mavi, H.S., Shukla, A.K., Abbi, S.C. & Jain, K.P. *J. Appl. Phys.* 66 (11) 5322 (1989)
- Ossadnik, Ch., Veprek, S. & Gregora, I. *Thin Solid Films.* 337, 148 (1999)
- Swanepoel, R. *J. Phys. E.: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214
- Caputo, D., de Cesare, G., Palma, F. & Tucci, M. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 420 27 (1996)
- Veprek, S., Iqbal, Z., Oswald, H.R. & Webb, A.P. *J. Phys C: Solid State Phys.* 14, 295 (1981)
- 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)
- Roca i Cabarrocas, R., Layadi, N., Heitz T. & Drévilion, B. *Appl. Phys. Lett.* 66 (26) 3609 (1995)

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