

CARACTERIZACIÓN DE SILICIO NANOCRISTALINO OBTENIDO POR PECVD DE ALTA FRECUENCIA

S. Concari¹, R. Buitrago^{1,2}, M. Cutrera^{1,2}, G. Risso² y M. Battioni²

¹Facultad de Ingeniería Química – UNL

Stgo. del Estero 2829 (3000) Santa Fe

Fax : 54-342-4553727 - E-mail : sconcari@fiqus.unl.edu.ar

²Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química

CONICET – UNL - Güemes 3450 (3000) Santa Fe

RESUMEN

Se estudian las propiedades ópticas y estructurales de películas nanocrystalinas de Silicio hidrogenado depositadas por VHF-PECVD a muy baja temperatura (~ 150 °C). Las condiciones de deposición se ajustaron de modo de obtener un material de buenas características fotovoltaicas. Se presenta la caracterización de películas de Silicio intrínseco, tipo n y p, obtenido empleando respectivamente diluciones de fosfina y diborano en silano. A fin de realizar dicha caracterización, se efectuaron mediciones de conductividad a oscuras, fotoconductividad, gap óptico, coeficiente de absorción, índice de refracción, espectros de dispersión Raman y espectros de transmitancia de radiación UV-Vis.

INTRODUCCIÓN

El reciente progreso reportado en la obtención y optimización de películas delgadas de Silicio hidrogenado nanocrystalino (nc-Si:H) (1-3) muestra la potencialidad de este material para uso fotovoltaico. Uno de los métodos de crecimiento directo empleados es el de deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD), el cual ha conducido a la obtención de materiales con propiedades ópticas y electrónicas adecuadas para su empleo en dispositivos fotovoltaicos.

Los problemas técnicos más relevantes en la preparación de estos materiales por PECVD son la baja velocidad de deposición, la alta sensibilidad de la cristalinidad del material depositado con la dilución del Hidrógeno en silano, con el tipo de sustrato y con su temperatura, y la fuerte dependencia de las propiedades de tensión-compresión de las películas con la temperatura y con el flujo del gas. Para mejorar la cristalinidad y las propiedades electro-ópticas del material preparado con esta técnica se han ensayado diversos procedimientos tales como el empleo de altas frecuencias de resonancia de plasma (VHF) (4,5), manteniendo la temperatura en valores no superiores a los 200 °C. De este modo se obtienen velocidades de deposición aceptables para la producción comercial.

En este trabajo se presenta la caracterización de películas delgadas de Silicio hidrogenado nanocrystalino depositadas por VHF-PECVD. Como resultado de dicha caracterización, se concluye que el material obtenido presenta propiedades ópticas, eléctricas y estructurales que lo hacen adecuado para aplicaciones fotovoltaicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Las películas fueron preparadas en un reactor de radio frecuencia cuyas características han sido descriptas en un trabajo previo (6).

El Silicio nanocrystalino intrínseco fue depositado sobre sustratos de vidrio Corning 7059, con una frecuencia de plasma de 50 MHz y una potencia de 35 W (~100 mW cm⁻³). La dilución en Hidrógeno del gas silano fue variada en el rango 2-6 % (SiH₄/H₂ = 2/98-6/94). La presión total fue mantenida en 600 µBar, el flujo de la mezcla de gases fue de 23,8 Pa l s⁻¹ (20 sccm) y la temperatura del sustrato fue mantenida muy baja en comparación a la usualmente utilizada en este tipo de técnicas (~150 °C).

Las películas de Silicio nanocrystalino tipo n fueron depositadas en las mismas condiciones empleando gas fosfina. Se prepararon soluciones al 0,25-1 % de fosfina en silano, las que se diluyeron luego en Hidrógeno en el rango 2-6 %.

El Silicio nanocrystalino tipo p fue depositado sobre sustratos de vidrio Corning 7059, empleando soluciones de hasta el 1 % de diborano en silano y diluyendo luego hasta el 6 % en Hidrógeno (SiH₄/H₂ = 6/94). El resto de las condiciones de preparación fueron las descriptas más arriba. Para evaluar el efecto del sustrato en la cristalinidad del material que se deposita, se realizó la deposición de silicio tipo p por capas graduales sobre sustratos de vidrio Corning 7059, óxido transparente conductor (TCO) y acero inoxidable.

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, fotoconductividad (σ_{ph}) a temperatura ambiente (~25 °C) y bajo condiciones estándares de iluminación (AM1,5 y 82 mW cm⁻²). Los espectros de dispersión Raman se hicieron utilizando una radiación de excitación de 514,5 nm y

los espectros de transmisión de radiación en el rango UV-Vis.

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

Del gráfico de σ_{ph} vs T^{-1} se determinó la pendiente. Al valor de dicha pendiente la denominamos energía de activación (E_a). Este valor coincide con la energía de activación si el material contiene una sola fase, como es el caso del Silicio amorfo.

El control de la cristalinidad de películas de Silicio depositadas sobre vidrio y otros sustratos puede realizarse a través de la espectroscopía Raman (8-10). La fracción de cristalinidad fue evaluada a partir de los espectros de dispersión Raman, como el cociente entre el pico correspondiente a la dispersión fonónica en modo trasversal óptico (TO) del cristal (con dos contribuciones lorentzianas obtenidas por deconvolución: un pico centrado en 520 cm^{-1} , asignado a la dispersión en los nanocristales del seno del material y otro atribuido a una dispersión no homogénea de grano o contribución fonónica de superficie intergranular, en alrededor de 515 cm^{-1}) (11) y la contribución total al espectro, dada por la suma 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} .

Las películas de Silicio hidrogenado intrínseco y tipo n nanocristalinas presentan una conductividad a oscuras mayor que $10^{-3}\text{ }(\Omega\text{ cm})^{-1}$, y fotoconductividad pequeña pero muy estable bajo condiciones estándares de iluminación. 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.

En las muestras de Silicio intrínseco, cuando la concentración de silano en Hidrógeno se encuentra entre el 6 y el 2 % (en una dilución con Hidrógeno entre el 94 y el 98 %), con el incremento de la dilución aumenta la cristalinidad, superando el 80 % para el caso de la mayor dilución. En la Figura 1 se presentan algunos espectros Raman en los que se aprecia la contribución creciente del pico de 520 cm^{-1} con la dilución. También disminuye la velocidad de deposición; ambos resultados son coincidentes con los obtenidos por otros investigadores en muestras preparadas por ECRCVD (12). La conductividad a oscuras de las muestras se correlaciona directamente con la fracción de material cristalino, disminuyendo también la energía de activación, como puede verse en la Figura 2.

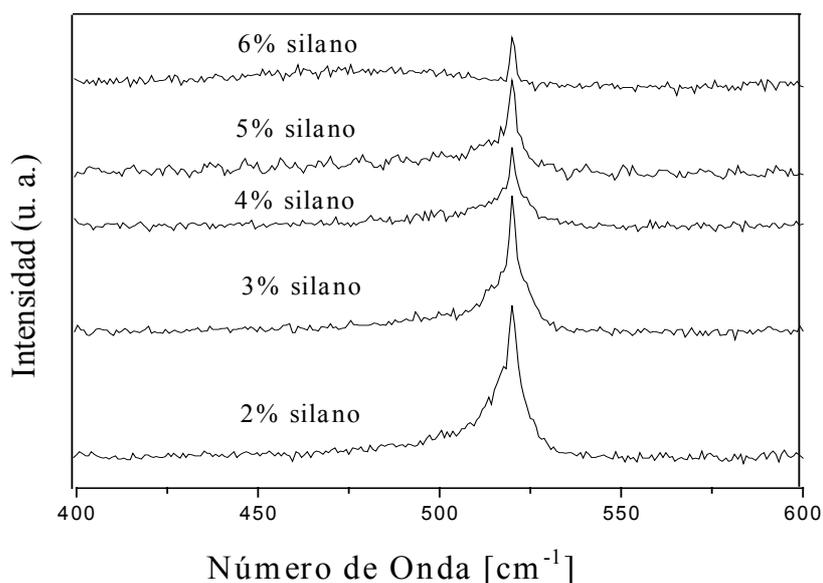


Figura 1: espectros Raman de Silicio nanocristalino intrínseco para diluciones de silano en Hidrógeno entre el 2 y 6 %. Los espectros han sido desplazados verticalmente para su mejor visualización.

En la Figura 3 se puede apreciar que a medida que la concentración de diborano en la fase gaseosa aumenta, se favorece la cristalización mientras no se supere el 0,5%. Para concentraciones mayores, el efecto es contrario. Es precisamente la concentración de 0,5 % de diborano la que produce Silicio hidrogenado tipo p con mayor cristalinidad y con las mejores características para su empleo en dispositivos fotovoltaicos, como alta conductividad a oscuras: $1,2\text{ }(\Omega\text{ cm})^{-1}$, amplio gap óptico: 1,43 eV, un coeficiente de absorción alto: $9\text{ }103\text{ cm}^{-1}$ para 2 eV, y baja energía de activación: $7\text{ }10^{-3}\text{ eV}$. En la Figura 4 se puede ver el efecto de la concentración de diborano en la conductividad y en la energía de activación. Puede apreciarse también el efecto de compensación que tienen pequeñas cantidades de doping.

Se estudió el efecto de la potencia del plasma para concentraciones de diborano $\geq 0,5\%$. El rango de variación de la potencia

fue aproximadamente 35 -50 W. Para una concentración de B_2H_6 fija, se observa que las condiciones de cristalinidad mejoran como así también el resto de las propiedades electro-ópticas. Por ejemplo, para una concentración del 1 %, un incremento del 15 % en la potencia del plasma provoca un aumento del 200 % en la conductividad. No obstante, para la concentración de 0,5 %, es decir para la muestra que se ha optimizado variando la concentración de diborano, variaciones en la potencia del plasma no afectan de manera detectable las características de la película. Lo mismo ocurre con el Silicio intrínseco cuando la concentración de silano es del 2 %. Resultados semejantes han sido reportados por otros autores (13).

La formación de los nanocristales resulta fuertemente dependiente del sustrato. La formación de cristales, evidenciada por la aparición del pico de dispersión Raman de 520 cm^{-1} , está presente en los primeros 100 Å sobre vidrio, mientras que sobre acero inoxidable y TCO las primeras capas están constituidas sólo por material amorfo. Esta capa supera los 230 Å sobre el acero inoxidable y los 150 Å en el TCO. Esta fase de incubación del Silicio nanocristalino está asociada a la interacción selectiva entre la capa creciente del material y el sustrato, resultando crucial el efecto de los radicales hidrógeno en la cristalización de las capas inmediatamente por debajo de la superficie (14).

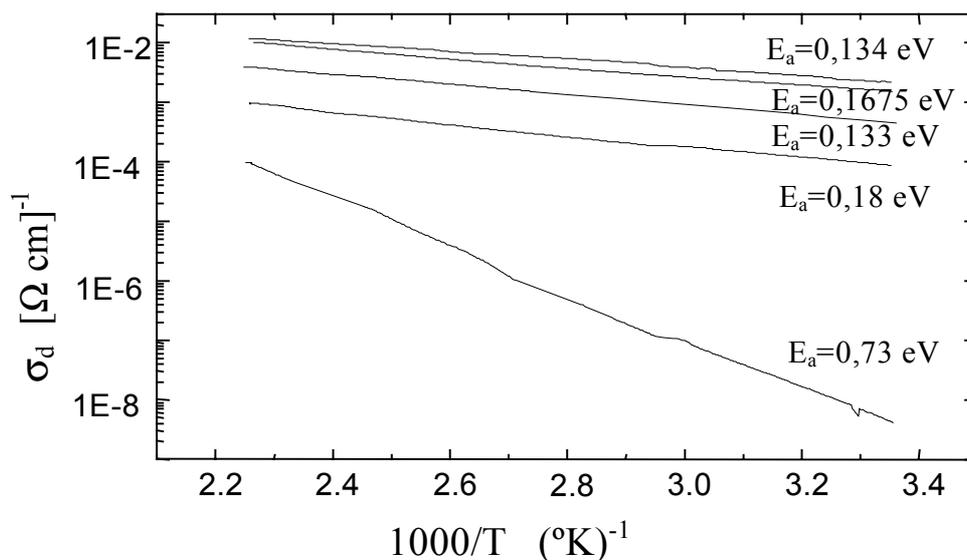


Figura 2: conductividad a oscuras en función de la temperatura de muestras de Silicio intrínseco. se consignan los valores calculados de la energía de activación

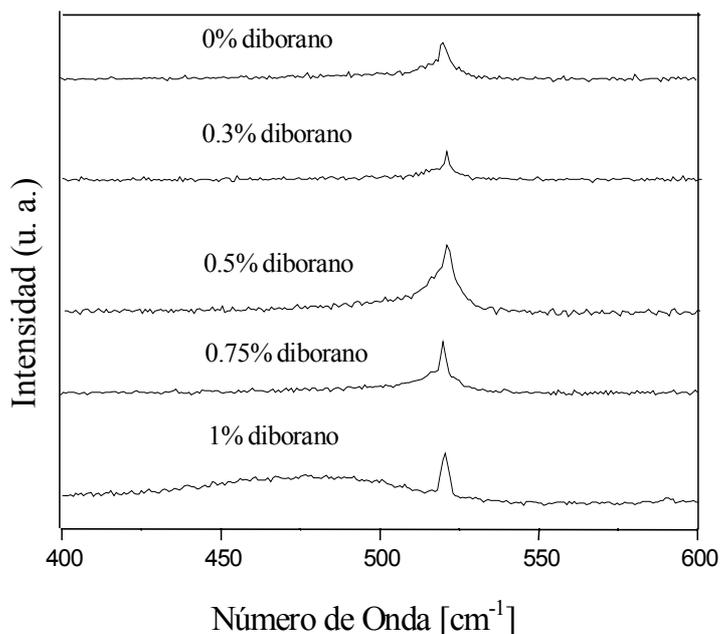


Figura 3: espectros Raman de Silicio nanocristalino tipo p para diluciones de diborano entre el 0 y 1 %. Los espectros han sido desplazados verticalmente para su mejor visualización.

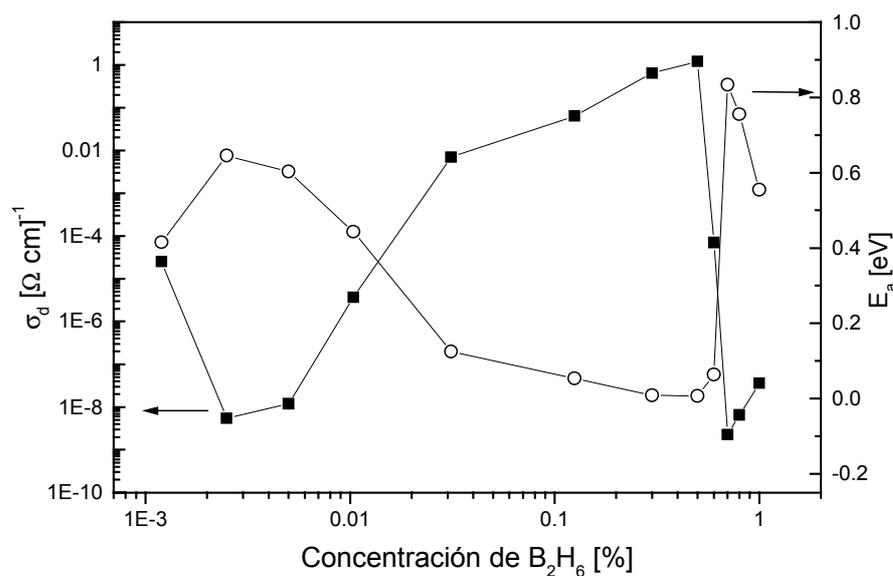


Figura 4: conductividad (■) y energía de activación (o) de muestras de Silicio tipo p en función de la concentración de diborano en la mezcla de gases de descomposición. Las líneas llenas sólo se trazan a los efectos de facilitar la visualización.

CONCLUSIONES

Hemos analizado una serie de parámetros que afectan las condiciones de deposición de películas delgadas de Silicio nanocristalino. Se destaca el efecto producido por la concentración de B₂H₆ en la mezcla de gases de descomposición, que produce modificaciones sustanciales en las propiedades electro-ópticas y morfológicas del Silicio hidrogenado tipo p depositado sobre distintos sustratos.

Las muestras depositadas presentan una alta fracción de cristalinidad y las características de las películas hacen que las mismas sean utilizables en aplicaciones fotovoltaicas.

Es de destacar que la temperatura de deposición que se usó en nuestro trabajo está próxima a las más bajas reportadas (1). Una disminución en la temperatura de trabajo siempre es provechosa porque desde el punto de vista energético significa un ahorro, y por otro lado, al depositar el material sobre una estructura tipo celda, disminuye el riesgo de que se produzcan alteraciones del material depositado previamente. También las tensiones en la película son menores cuando se trabaja a temperaturas más bajas.

REFERENCIAS

1. G. Cicala, P. Capezzuto & G. Bruno. *Thin Solid Films*. 337, 59 (1999)
2. F. Gourbilleau, A. Achiq, P. Voivenel & R. Rizk. *Thin Solid Films*. 337, 74 (1999)
3. O. Schoenfeld, T. Hempel, X. Zhao, T. Sugano & Y. Aoyagi. *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 6082 (1994)
4. F. Finger, M. Tzolov, P. Hapke, M. Luysberg, L. Houben, R. Carius & H. Wagner. *Technical Digest of 8th Sunshine Workshop on Thin Film Solar Cells*, Tokio, 89 (1995)
5. F. Gourbilleau, A. Achiq, P. Voinvenel & R. Rizk. *Thin Solid Films*, 337, 74 (1999)
6. R. H. Buitrago, J. Schmidt, R. Koropecski, R. Arce, G. Risso y M. Cutrera. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 2 (2) (1998)
7. R. Swanepoel. *J. Phys. E.: Sci. Instrum.* 16, 1214 (1983)
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. S. Veprek, Z. Iqbal, H. R. Oswald & A. P. Webb. *J. Phys C: Solid State Phys.*, 14, 295 (1981)
12. L. C. Wang, Hwang, Leong & Yew. *J. Appl. Phys.* 77 (12), 6542 (1995)
13. P. Hapke, F. Finger. *J. Non. Cryst. Solids* 227-230, 861 (1998)
14. R. Roca i Cobarrocas, N. Layadi, T. Heitz & B. Drévilion. *Appl. Phys. Lett.* 66 (26) 3609 (1995)