

Elaboración de películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado por glow discharge DC y su caracterización eléctrica y óptica

Jorge A. León E., Aníbal Valera P.^(*)

RESUMEN

Uno de los problemas actuales más importantes en la conversión fotovoltaica consiste en la reducción de los costos de fabricación de las celdas solares, sin una disminución apreciable de la eficiencia de conversión obtenida con silicio monocristalino.

Este trabajo bosqueja un método no tradicional para el crecimiento de α -Si:H por el plasma DC, que considera una reacción de descarga gaseosa del hidrógeno con muestras de silicio policristalino de grado metalúrgico, produciéndose la mixtura Si-H. Este proceso puede ser considerado como una extensión del método PAT de "Veprack" (Plasma Associated Transport) [1] el cual involucra grandes áreas de reacción.

^(*) Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima - Perú.

Se presentan exitosamente algunas modificaciones en el laboratorio de un equipo de deposición glow discharge DC.

Se ha determinado el comportamiento de la conductividad eléctrica como función de la temperatura en películas de α -Si:H, depositadas a diferentes temperaturas del sustrato. Se presentan resultados sobre los efectos producidos en la conductividad eléctrica con el tratamiento térmico (oxidación) en aire después de la deposición. Para cada muestra elaborada se determinó el tipo de conductividad mediante la respuesta termoeléctrica usando la sonda Seebeck.

Con la espectroscopía optoacústica (PAS) se analizaron las muestras elaboradas mediante los espectros de absorción y transmitancia en donde se comprueba las características de un semiconductor amorfo de absorber predominantemente en la región UV y parte del visible. De estas mediciones se deduce el gap óptico y además las variaciones de este gap con el tratamiento térmico.

Las muestras elaboradas fueron amorfas, lo cual fue comprobado por un difractograma de rayos X. Los espesores de las películas fueron medidos por el método gravimétrico. Además se determinaron los componentes químicos de las películas mediante un análisis por la técnica de Espectroscopía Electrónica Auger.

Introducción

El silicio es el material fundamental en la tecnología de dispositivos electrónicos. Durante 40 años ha sido objeto de un gran número de estudios científicos y técnicos. En ese sentido, el silicio monocristalino puede considerarse un cristal "bien conocido" y puede decirse que uno de los factores más importantes que determinaron el desarrollo explosivo de la industria microelectrónica es justamente la buena comprensión física del material.

Por el contrario, el silicio amorfo (Si-a) solo se ha comenzado a estudiar intensivamente durante los últimos años. El conocimiento de sus propiedades físicas se encuentra limitado por un lado por la relativa precariedad de los modelos que explican las propiedades de los sistemas amorfos en general, y por otro lado, por la relativamente pequeña cantidad de información experimental, que se obtiene en forma intensiva desde hace solo algunos años, en comparación con la gran variedad de configuraciones estructurales que se derivan de los distintos métodos de preparación.

La incorporación de hidrógeno en el Si-a permite modificar sus propiedades ópticas y electrónicas. Como ejemplo, la conductividad a temperatura ambiente del (Si-a: H) puede ser cambiado por ~ 5 órdenes de magnitud según la concentración de hidrógeno [2]. El ancho de la banda prohibida también puede cambiar entre $\sim 1,2$ eV y $\sim 1,9$ eV con la hidroge-

nación [3]. Esto significa que la incorporación de hidrógeno modifica el borde de absorción óptica, de modo que el material puede considerarse en condiciones tales que su transmitancia resulta alternativamente alta o baja en el rango del espectro visible e infrarrojo cercano.

Además el hidrógeno permite modificar la densidad de estados localizados en la banda prohibida, lo que varía fuertemente los tiempos de recombinación electrónica. Esto convierte al Si-a:H en un material extremadamente versátil en cuanto a sus aplicaciones electrónicas incluyendo las celdas fotovoltaicas, pero como contrapartida, incrementa las dificultades tanto experimentales como teóricas de su estudio.

Las celdas solares de capa fina a-Si-H representan un nuevo tipo de películas cuyas conversiones fotovoltaicas están entre ~6-8% que han sido obtenidos de este material sumamente desordenado por tener una gran resistividad y una movilidad por portadores relativamente baja, mientras que las celdas monocristalinas han exhibido una alta eficiencia de conversión hasta obtener 19%.

En el presente trabajo se reportan medidas de la conductividad electrónica como función de la temperatura en películas de a-Si:H por glow discharge DC depositadas sobre substratos de vidrio y los efectos producidos con los distintos tratamientos térmicos en aire y en vacío. Usando la representación de Tauc, para determinar el gap óptico, se midieron los espectros de absorción en el rango de 400 - 2000 nm y la variación producida con el tratamiento térmico en aire.

Fundamentos generales sobre los semiconductores amorfos

Para comprender las técnicas, se hace necesario tener en cuenta que los semiconductores amorfos están tetraedricamente ordenados, básicamente en el Si y Ge.

En los semiconductores amorfos aunque no tienen orden en cuanto a largo alcance, por la quiebra en su estructura, sin embargo se observa un alto grado de orden de corto alcance debido a enlaces químicos (Si-H); (H-H); (Si-Si) [4].

En los semiconductores amorfos aparecen nuevas estructuras debido al desorden, enlaces débiles y pendientes. Los enlaces mencionados funcionan como centros de dispersión o captura de portadores (electrones).

Se introduce hidrógeno en los semiconductores amorfos para disminuir los enlaces débiles y pendientes y por lo tanto para conseguir una mejora en las propiedades de material a estudiar.

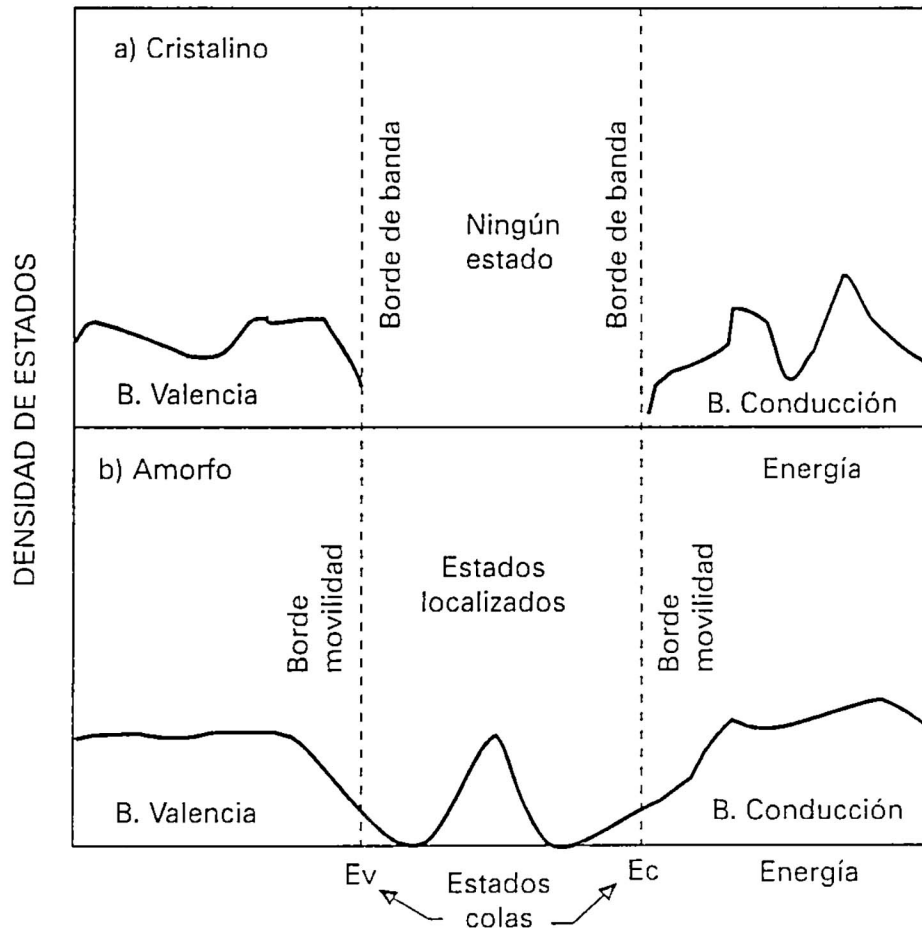


Figura 1. Densidad de estados de un semiconductor.
a) Cristalino y b) Amorfo

La densidad de estados en los semiconductores amorfos presenta diferencias considerables en relación a los semiconductores cristalinos. Continúan existiendo bandas de estados separados por una región de estados localizados, definiendo un gap de movilidad (ver Fig. 1).

Las medidas ópticas constituyen el medio más importante para determinar las estructuras de las bandas de los semiconductores. Un fotón induce transiciones electrónicas que pueden ocurrir entre diferentes bandas, el cual conduce a la determinación del gap de energía E_g .

En los semiconductores amorfos hay tres tipos posibles de mecanismos de conducción. Su contribución relativa a la conductividad total de-

pende de la temperatura. A temperaturas muy bajas, la conducción puede ocurrir por saltos entre los estados localizados cerca del nivel de Fermi, denominada conductividad por saltos en rango variable (Variable range hopping); a temperaturas más altas los portadores son excitados a través del borde de movilidad en estados extendidos. La contribución de los estados extendidos a la conductividad es siempre dominante, cuando hay un número suficiente de electrones en estos estados.

Preparación de las películas

La figura 2 esquematiza la etapa experimental del sistema de deposición glow discharge, DC reactivo. Entre los electrodos de alto voltaje en que está colocado el material silicio (cátodo), por la activación de la descarga gaseosa del hidrógeno, el plasma ataca las muestras del silicio y produce entre otros compuestos el silano (SiH_4) que se recombina en el substrato caliente situado en la placa superior (ánodo) formándose la capa delgada de a-Si:H. La calidad de las películas y el tiempo de formación depende fuertemente de la temperatura, presión y polaridad del alto voltaje DC. [5].

Las condiciones de trabajo típicas están resumidas en la tabla 1.

Tabla 1

Presión (torr)	Corriente de polarización (mA)	Alto voltaje (voltios)	Temperatura del substrato ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo de deposición (horas)	Espesores de la muestra (μm)
1,0	31	~900	110	30	0,11 y 0,118
1,0	31	~900	200	50	0,202
1,0	50	~1068	200	55	0,38 y 0,42
1,0	55	~1080	220	80	0,79 y 0,86

Bajo estas condiciones se encontró el tipo de conductividad (efecto Seebeck) obteniéndose los siguientes resultados: 0,38 μm (tipo -n), 0,42 μm (tipo -p), 0,79 μm (tipo -p), y 0,86 μm (tipo -p). Con el objeto de analizar la amorficidad de las películas, se utilizó el análisis por difracción de rayos X. Se realizaron los tratamientos térmicos en aire para las muestras de 0,42 μm y 0,38 μm , que se elaboraron bajo las mismas condiciones, una para mediciones de conductividad eléctrica y la otra para la determinación

del gap óptico, además un tratamiento térmico en vacío a 500°C para la muestra de $e = 0,86 \mu\text{m}$. Se averiguaron además el tipo de conductividad de estas muestras con tratamientos térmicos. El estudio de la composición de las muestras elaboradas se realizaron mediante un análisis químico de la película de $e = 0,86 \mu\text{m}$, por la Espectroscopía Electrónica Auger, resultando que contenía gran proporción de silicio y una pequeña proporción de hidrógeno, además de carbón y oxígeno.

Nota: Para las películas de 0,11; 0,118; 0,202 μm , no se obtuvieron resultados satisfactorios.

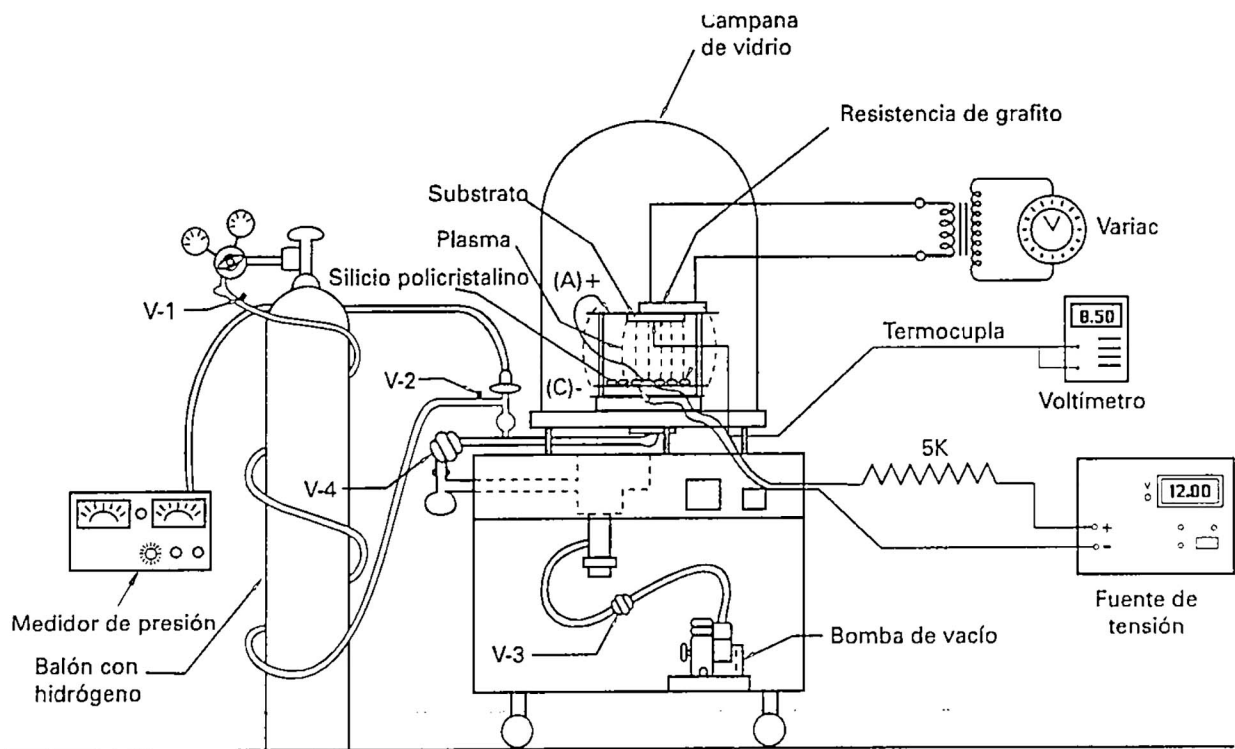


Figura 2. Sistema de glow discharge DC reactivo.

Caracterización eléctrica y óptica

Medidas de conductividad eléctrica

Básicamente con las muestras elaboradas se estudió el comportamiento de su conductividad en el oscuro en función de la temperatura en

el rango comprendido entre 300 - 443°K para la muestra de $e = 0,42 \mu\text{m}$ (tipo p). Se observa un comportamiento semiconductor. El aumento de la conductividad eléctrica se afecta debido a los distintos tratamientos en contacto con la atmósfera, fig. 3. Se obtuvieron dos zonas de linealidad del gráfico $\text{Ln } \sigma$ vs $1/T$ en la cual la conductividad en cada zona se rige por la expresión:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-W/KT}$$

donde W es la energía de activación y σ_0 el factor pre-exponencial. La tabla 2 resume los resultados obtenidos de W y σ_0 a partir de una regresión lineal del gráfico $\text{Ln } \sigma$ vs $1/T$.

Tabla 2

	Película $e = 0,42 \mu\text{m}$	SIN T.T	T.T 250 - 300°C	T.T 350 - 400°C	T.T 450-500°
REGIÓN 1	W_1 (eV)	0,392	0,432	0,42	-----
	σ_{01} ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$2,12 \times 10^{-11}$	$2,87 \times 10^{-10}$	$4,08 \times 10^{-10}$	-----
REGIÓN 2	W_2 (eV)	0,714	0,682	0,71	0,742
	σ_{02} ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$2,86 \times 10^{-7}$	$6,87 \times 10^{-7}$	$2,92 \times 10^{-3}$	$1,16 \times 10^{-3}$

T.T.: Tratamiento térmico en aire.

Para la muestra de $e = 0,86 \mu\text{m}$, que después de un tratamiento térmico en vacío a 500°C, presenta conductividad tipo n, los valores de W y σ_0 fueron:

$$W_1 = 0,443 \text{ eV}$$

$$\sigma_{01} = 2,65 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$W_2 = 0,708 \text{ eV}$$

$$\sigma_{02} = 7,87 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

Medidas de absorción óptica

Mediante la espectroscopía optoacústica (OA) se obtuvieron los espectros de absorción y transmitancia en el rango de 400 - 2000 nm (fig. 4 y fig. 5). El espectro de absorción para la película de $e = 0,38 \mu\text{m}$, que fue preparada bajo las mismas condiciones que la película de $e = 0,42 \mu\text{m}$,

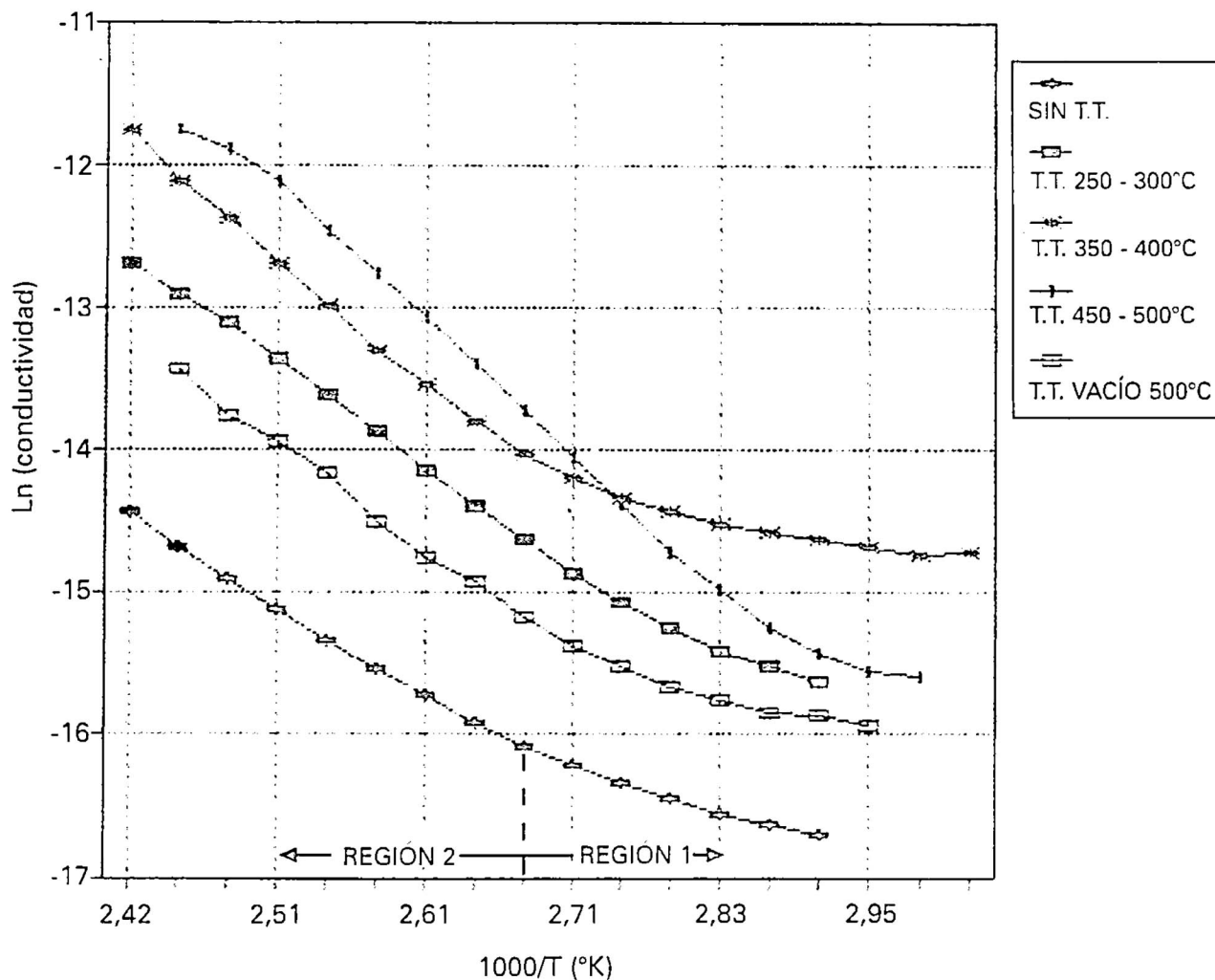


Figura 3. Conductividad vs el inverso de la temperatura para la muestra de $e = 0,42 \mu\text{m}$ ($T_s = 200^\circ\text{C}$) con distintos T.T. en aire, comparado con la muestra de $e = 0,86 \mu\text{m}$ que tiene T.T. en vacío a 500°C .

confirma la tendencia semiconductor de absorber más en la UV cercano y parte del visible. El borde de absorción óptica obedece la ley de Tauc.

$$\alpha = \frac{B}{h\nu} (h\nu - E_g)^2$$

con

$$E_g = 1,148 \text{ eV}$$

$$B = 395,962 \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

El tratamiento térmico (oxidación) a 500°C en aire modifica ligeramente al gap óptico desplazándose hacia valores menores: $E_{g0} = 1,048 \text{ eV}$, y $B = 156,325 \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

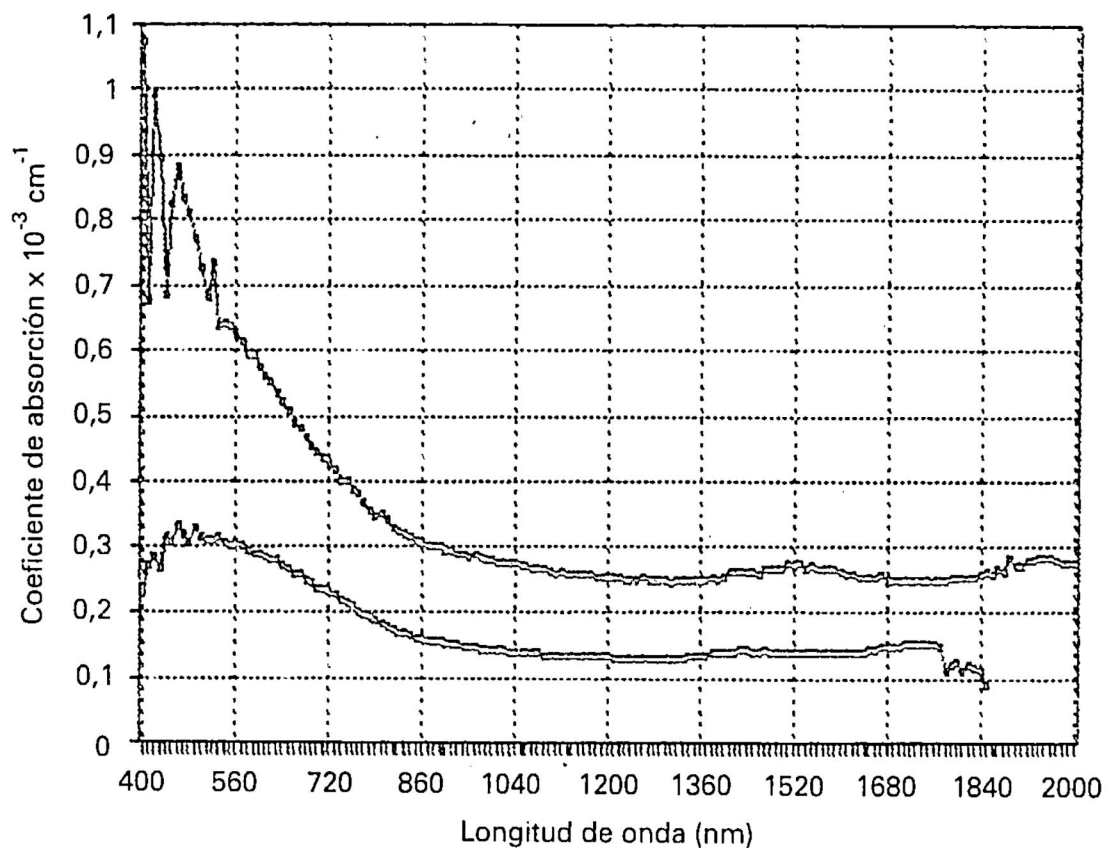


Figura 4. Comparación de los espectros de absorción OA de la película de $e=0,38 \mu\text{m}$, sin tratamiento térmico (gráfico superior) y con T.T. en aire a 500°C (gráfico inferior).

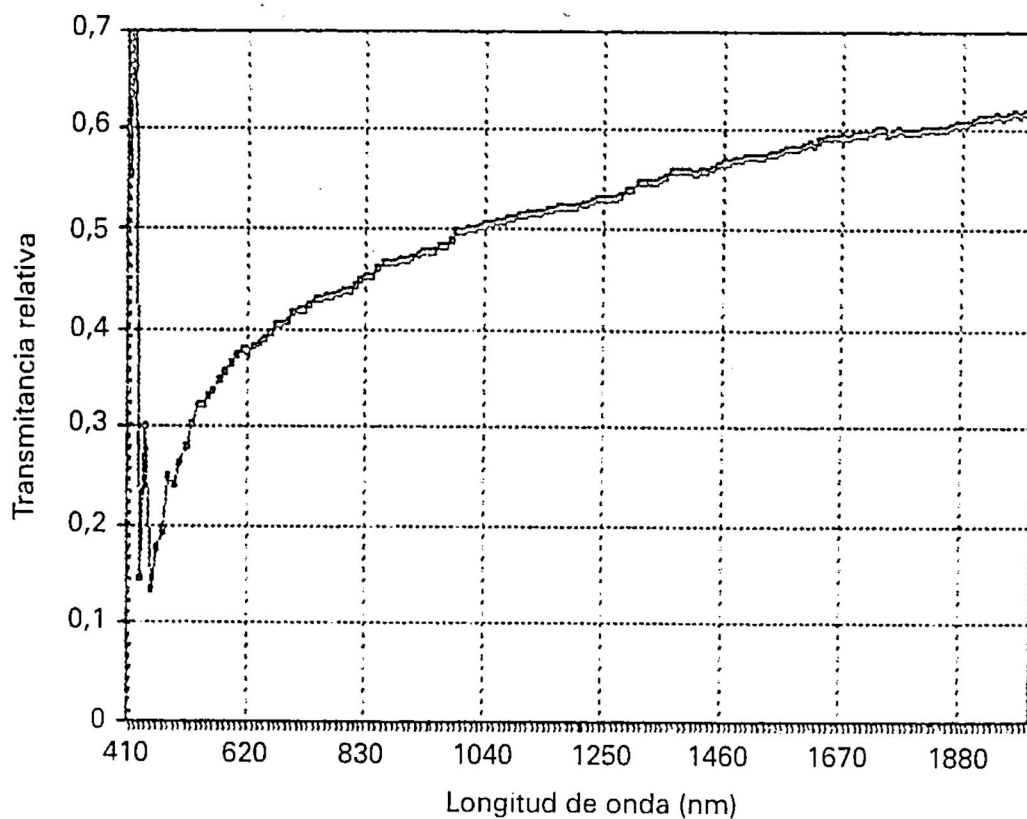


Figura 5. Espectro de transmitancia óptica de la película de $e = 0,38 \mu\text{m}$, sin T.T.

Conclusiones

Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo indican una clara viabilidad del mecanismo del Plasma Associated Transport en la elaboración de semiconductores amorfos. Se ha pretendido arrojar luz sobre algunas propiedades del silicio amorfo hidrogenado preparado por glow discharge DC cuando los substratos son colocados en el ánodo. Fundamentalmente se estudió la conductividad eléctrica en oscuro, donde se observa un comportamiento lineal para $\ln \sigma$ vs $1/T$ que implica un comportamiento activado [6]. La conductividad crece cuando la muestra tiene tratamiento térmico (oxidación).

Mediante la caracterización optoacústica de absorción de la muestra se comprueba que fueron semiconductoras amorfas [7]. Esta característica fue ratificada mediante el espectro de transmitancia óptica. El valor del gap óptico extrapolado, usando la representación de Tauc, disminuye con el tratamiento térmico (oxidación). Las películas obtenidas en este trabajo, no son aún de la calidad deseada para poder dar una aplicación en la fabricación de celdas solares, pero podemos mejorar la calidad de las muestras modificando el procedimiento experimental, tratando de lograr condiciones óptimas de trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Talledo, Arturo. "Obtención de películas delgadas de silicio, amorfo por el método de Vepreck y su caracterización óptica". Tesis de Maestría, UNI/Ciencias, 1987.
- [2] P.R. Jeffrey, H.R. Shends, S.C. Danielson; J. *Non crystalline solids* 35/36, 261 (1980).
- [3] W. Paul and D.A. Anderson; *Solar Energy Material*, 5, 229 (1981).
- [4] J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky. "The physics of hydrogenated amorphous silicon II". *Topics on Applied Physics*. Vol. 56 (Springer - Verlag), 1984.
- [5] Valera, Aníbal. "Elaboración y caracterización física de películas delgadas de CdS y a-Si para aplicaciones fotovoltaicas". *TECNIA*, vol 3, N° 1 (25-31), 1986.
- [6] A. Rosales, P. Prieto, L. F. Castro. "Conductividad eléctrica de películas de a-Si". *Universidad del Valle, Colombia*.
- [7] Castañeda, Saul. "Elaboración de películas finas semiconductoras de silicio amorfo hidrogenado por descarga plasmática y la caracterización optoacústica". Tesis de Maestría UNMSM/Ciencias, 1994.