

APLICACIONES DEL SILICIO AMORFO (a-Si)

Alvaro Mariño (*)

Departamento de Física

Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.E.

1. INTRODUCCION

Los semiconductores no cristalinos han ganado gran importancia tecnológica en los últimos años, gracias a sus propiedades físicas específicas y a métodos de producción relativamente sencillos. Estos métodos basados en la tecnología conocida y aplicada en la preparación de películas delgadas han permitido la producción de dispositivos electrónicos de gran superficie, a precios moderados.

Luego de que Spear y Lecomber (1972) encontraron que era posible dopar el Silicio amorfo hidrogenado (a-Si: H), se presentó en todo el mundo una intensa investigación básica de las propiedades físicas de estos materiales, motivada por las grandes posibilidades de aplicación. Inicialmente se tuvo como meta la fabricación de Celdas Solares económicas y de alta eficiencia, en contraposición a las muy buenas pero muy costosas de Silicio Cristalino (c-Si) y arsenuro de Galio (GaAs). Hoy en día sus aplicaciones van más allá, especialmente en lo que respecta a la fabricación de diversos componentes electrónicos: Transistores (FET), películas delgadas para copadoras etc.

2. SEMICONDUCTORES AMORFOS

2.1 PROPIEDADES GENERALES:

En primera aproximación la transición del estado cristalino al estado amorfo, no debe presentar grandes variaciones en lo que respecta a la densidad de estados, es decir: la máxima densidad de estados correspondiente a las bandas de valencia y conducción debe permanecer constante puesto que la ligadura química permanece invariable. Se espera, sin embargo, que se presenten diferencias allí donde el orden a largo alcance en los cristales, juega un papel primordial; es decir en los bordes de las bandas. Debido a la ausencia del orden de largo alcance en el estado amorfo, los bordes de las bandas no están bien definidos, formándose en consecuencia las denominadas colas de las bandas, las cuales se caracterizan porque sus estados cuánticos están localizados en el espacio, similar al caso de los estados donadores en Silicio cristalino. Se encuentra además en semiconductores amorfos una transición continua entre estados localizados superpuestos espacialmente (estados de alta movilidad) y los estados localizados (baja movilidad), lo que conlleva a remplazar el concepto de borde de banda en los semiconductores cristalinos por el de borde de movilidad en semiconductores amorfos.

La Figura 1 muestra esquemáticamente los estados de las bandas de valencia y conducción en semiconductores amorfos, similar a los correspondientes en un semiconductor cristalino. Aquí los estados localizados están separados de los no localizados por los bordes de movilidad E_g entre los cuales se encuentra la brecha (gap) de movilidad. Esta situación corresponde en semiconductores cristalinos a la brecha de energía.

Defectos tales como ligaduras no saturadas (Dangling Bonds) o impurezas, aumentan la densidad de estados en la brecha de movilidad. El mejor material para usos optoelectrónicos posee aquí una muy baja densidad de estados. En general se puede pensar en semiconductores amorfos en forma similar a los cristalinos teniendo en cuenta las siguientes características:

CRISTALINO

- Borde de las bandas E_C, E_V
- Brecha de energía
- Para $E > E_C$
estados no localizados
alta movilidad
- Para $E < E_C$
no hay estados.

AMORFO

- Borde de movilidad E_B
- Brecha de movilidad
- Para $E > E_B$
estados con alta movilidad
- Para $E < E_B$
Disminución exponencial de la densidad de estados localizados con movilidad muy pequeña.

En la figura 2 se representan los coeficientes de absorción de silicio amorfo "puro" (a-Si), silicio amorfo hidrogenado (a-Si...H) y silicio cristalino (c-Si).

Es interesante notar que el coeficiente de absorción del c-Si es marcadamente menor en la región del visible (0,4-0,7 μ m), que el de la-Si. Por esta razón el espesor de las películas delgadas de silicio amorfo necesario para absorber efectivamente la luz solar es del orden de una micra, mientras que para el material cristalino se necesitan películas de espesores aproximadamente 200 veces mayores. La explicación de este fenómeno está íntimamente relacionada con la no conservación del momentum cristalino K en las transiciones ópticas.

Vale la pena resaltar también que la absorción óptica del a-Si "puro" es mayor en el infrarrojo cercano ($\lambda \sim 0.6 \mu\text{m}$), que la del a-Si: H ya que al no existir hidrógeno, un mayor número de estados de defecto aparecen en la brecha de movilidad, los cuales son responsables de absorción óptica a energías menores que las de la brecha de movilidad.

2.2 SILICIO AMORFO: DEFECTOS Y PASIVACION

Las ligaduras electrónicas no saturadas (D.B) presentes en el a-Si, del orden de 10^{19} - 10^{20}cm^{-3} (determinadas mediante resonancia paramagnética electrónica EPR), al igual que algunas impurezas metálicas y azufre, conducen a la formación de estados en la brecha de movilidad (estados de defecto). Cuanto mayor sea el número de estos estados "extrínsecos", tantos más átomos dopantes como Fósforo o Boro deberán agregarse para alcanzar un determinado corrimiento del nivel de Fermi y, en consecuencia, una variación de la conductividad eléctrica.

Estos estados de defecto actúan además como centros efectivos de recombinación de portadores de carga libres, lo que conlleva a que efectos tales como la fotoconductividad y la fotoluminiscencia aparezcan prácticamente como despreciables.

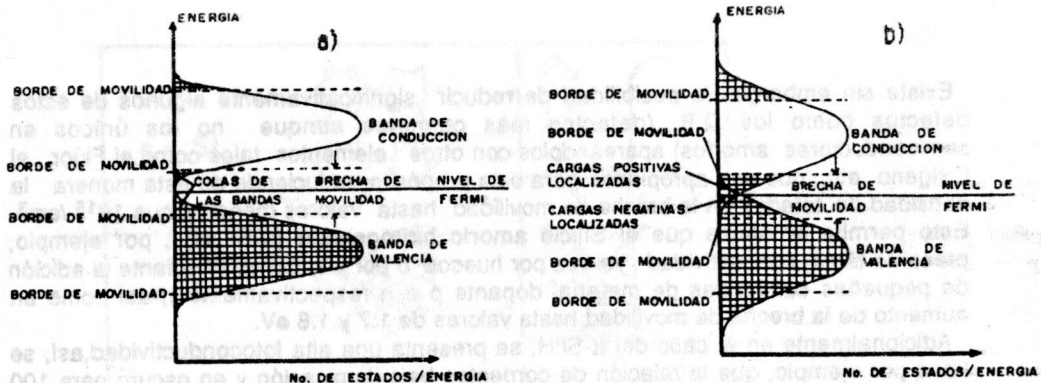


Fig. 1. Modelos para la densidad de estados de semiconductores amorfos covalentes. a) silicio, b) aleaciones multicomponentes

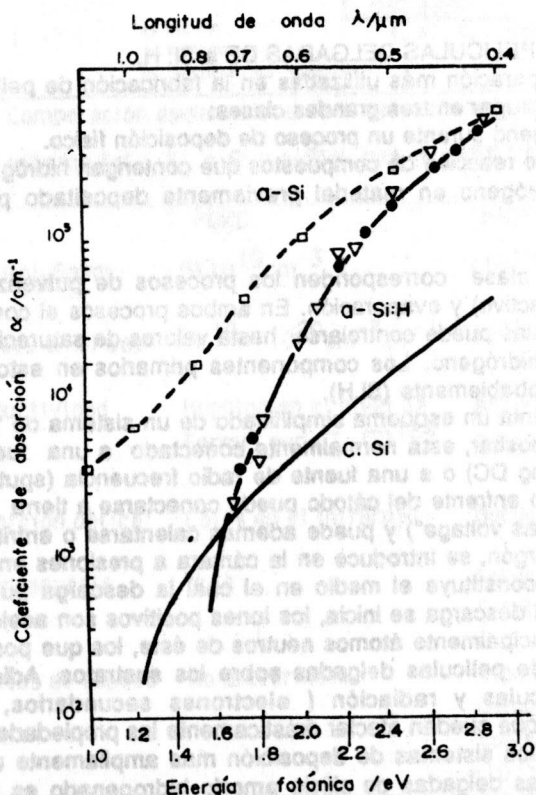


Fig. 2. Coeficientes de absorción óptica para silicio amorfo puro (a-Si), silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) y silicio cristalino (c-Si).

Existe sin embargo la posibilidad de reducir significativamente algunos de estos defectos como los D.B. (defectos más comunes aunque no los únicos en semiconductores amorfos) apareándolos con otros elementos tales como el Flúor, el Oxígeno etc., que son apropiados para este propósito, reduciendo de esta manera la densidad de estados en la brecha de movilidad hasta valores menores que $10^{15}/\text{cm}^3$. Esto permite entonces que el Silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), por ejemplo, presente tanta conductividad, ya sea por huecos o por electrones (mediante la adición de pequeñas cantidades de material dopante p o n respectivamente), así como un aumento de la brecha de movilidad hasta valores de 1.7 y 1.8 eV.

Adicionalmente en el caso del a-Si:H, se presenta una alta fotoconductividad, así, se tiene por ejemplo, que la relación de corrientes bajo iluminación y en oscuro para $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ alcanza valores del orden de 10^6 . En la figura 3 se presenta para comparación la estructura y densidad de estados electrónicos del c-Si, a-Si:H y a-Si y en la tabla 1 una comparación de las propiedades del silicio amorfo "puro" e hidrogenado.

3. PREPARACION DE PELICULAS DELGADAS DE a-Si:H.

Las técnicas de preparación más utilizadas en la fabricación de películas delgadas de a-Si:H se pueden agrupar en tres grandes clases:

3.1. Adición de hidrógeno durante un proceso de deposición físico.

3.2. Descomposición o reacción de compuestos que contengan hidrógeno.

3.3. Difusión de hidrógeno en material previamente depositado por alguna otra técnica.

3.1 A esta primera clase corresponden los procesos de pulverización catódica reactiva (Sputtering reactivo) y evaporación. En ambos procesos el contenido total de hidrógeno en las películas puede controlarse hasta valores de saturación a partir de la presión parcial de hidrógeno. Los componentes primarios en estos procesos de deposición son más probablemente (Si,H).

La figura 4.a representa un esquema simplificado de un sistema de "sputtering". El blanco, material a depositar, está normalmente conectado a una fuente de voltaje negativa DC (sputtering DC) o a una fuente de radio frecuencia (sputtering R.F). El portasustratos colocado enfrente del cátodo puede conectarse a tierra o a un voltaje positivo o negativo ("bias voltage") y puede además calentarse o enfriarse. El gas de trabajo, generalmente argón, se introduce en la cámara a presiones entre unos pocos mTorr y 100 mTorr y constituye el medio en el cual la descarga puede iniciarse y mantenerse. Cuando la descarga se inicia, los iones positivos son acelerados hacia el blanco y remueven principalmente átomos neutros de éste, los que posteriormente se condensan en forma de películas delgadas sobre los sustratos. Adicionalmente se producen otras partículas y radiación (electrones secundarios, iones, gases desorbidos, rayos X), que pueden afectar drásticamente las propiedades de la película en formación. Uno de los sistemas de deposición más ampliamente utilizados en la preparación de películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado es el denominado "Sputtering" reactivo de radiofrecuencia, que toma ventaja tanto de la reactividad del gas (hidrógeno en este caso), como de la radiofrecuencia en sí, que permite disminuir la

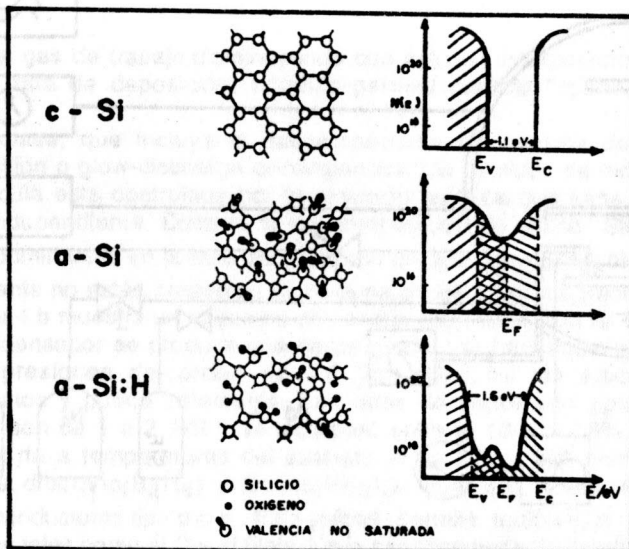


Fig 3. Comparación esquemática de la estructura y de la densidad de estados del c-Si, a-Si y a-Si:H, con 10 -15% Vol de hidrógeno.

	PURO	HIDROGENADO
Dangling Bonds	$5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$	$< 10^{16} \text{cm}^{-3}$
Estados en el Gap	$10^{19} - 10^{20} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$	$10^{16} - 10^{17} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$
Conductividad	Hopping en el nivel de Fermi: $\exp-(T_0/T)^{1/4}$	Activada entre bandas: $\exp-\Delta E/KT$
Absorción óptica	Coles en el Infrarojo	Borde cerca de 1.7 eV
Fotorespuesta	Nula	Fotoconductividad Fotoluminiscencia
Efectos de dopado	No discernible	Tipo P o N Cambios en la conductividad: $\sim 10^{10}$ veces.

Comparación de las propiedades del silicio amorfo "puro" e hidrogenado

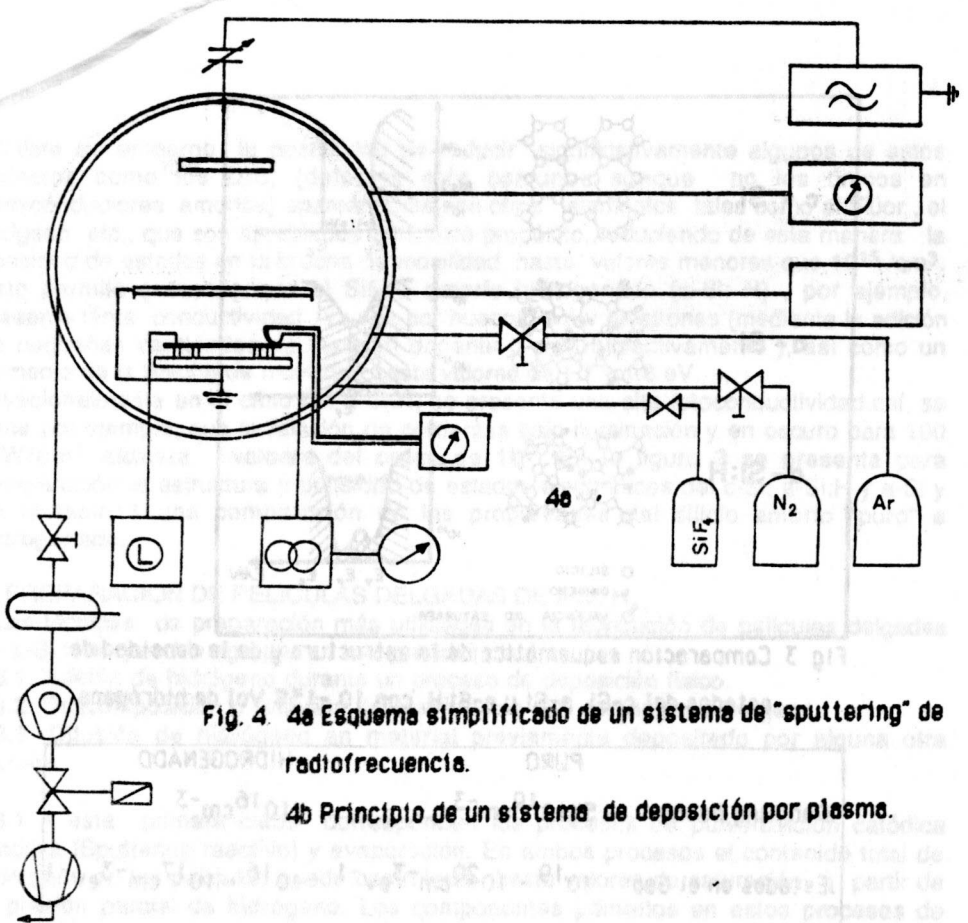
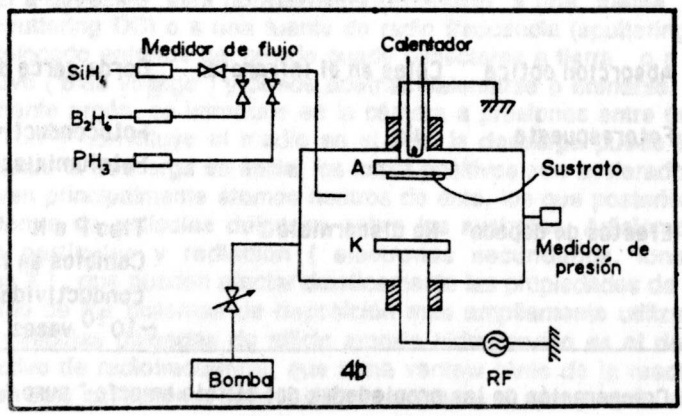


Fig. 4. 4a Esquema simplificado de un sistema de "sputtering" de radiofrecuencia.

4b Principio de un sistema de deposición por plasma.



presión del gas de trabajo, disminuyendo con esto su incorporación en la película sin afectar la tasa de deposición; además permite realizar "sputtering" de materiales aislantes.

3.2 En esta segunda clase, que incluye la descomposición por plasma de hidruros ("plasma decomposition o glow-discharge decomposition"), la cantidad de hidrógeno incorporado en la película está controlada por la reacción química que tiene lugar, y no es una variable independiente. Durante la descomposición de silano (SiH_4) por ejemplo, las especies dominantes en la fase gaseosa son del tipo SiH_2 , SiH_3 ; átomos aislados de Si prácticamente no están presentes en ninguna concentración apreciable.

La figura 4.b muestra un esquema del reactor empleado para tal fin. Entre dos placas de un condensador se produce una descarga de alta frecuencia en una atmósfera de silano a presiones del orden de 0.5 Torr. Uno de los electrodos sirve como portasustratos y puede calentarse. Las tasas de deposición típicas a potencias de $0.2\text{W}/\text{cm}^2$ son de 1 a 2 Å/S y se incorpora entre el 10 y el 15% de hidrógeno en la matriz amorfa a temperaturas del sustrato entre 250 y 300 grados centígrados. La adición de diborano (B_2H_6) y fosfina (PH_3), al igual que lo descrito en 3.1, produce películas conductoras tipo p o n. Este método permite también, la mezcla de silano con otros gases tales como el C y el GeH_4 , que permiten variar la brecha de movilidad, y en consecuencia, las propiedades ópticas de las películas. Así se tiene que, por ejemplo, la adición de C aumenta la brecha, mientras que la del Ge disminuye.

Con este método se producen hoy en día películas de a-Si:H con las mejores propiedades estructurales y electrónicas.

3.3 Este último grupo está relacionado con la exposición de una película con hidrógeno atómico. La principal diferencia entre éste y las anteriores clases radica en el hecho de que la estructura del material está determinada antes de la hidrogenación, permitiendo adicionalmente, como en el método descrito en 3.1, un control independiente del contenido de hidrógeno hasta valores de saturación.

Junto a estos procesos de hidrogenación mencionados anteriormente, existen numerosos métodos de producción de películas delgadas de a-Si:H, entre los cuales vale la pena mencionar el proceso denominado foto-disociación (foto CVD) el cual produce materiales con propiedades optoelectrónicas similares a las producidas mediante descomposición por plasma.

Este método consiste en aplicar luz láser de longitud de onda apropiada para excitar transiciones ópticas en el gas molecular, las cuales conducen a la disociación del silano, y la consiguiente deposición de estos radicales sobre un sustrato.

4. APLICACIONES DE LAS PELICULAS DE a-Si:H.

4.1 CELDAS SOLARES

En contraste con el silicio cristalino, la absorción óptica es esencialmente mayor en la región visible. Esto, junto con los métodos de preparación, ha motivado el uso del a-Si:H como material base en la fabricación de celdas solares de bajo costo.

Hasta este momento las celdas solares de silicio amorfo con eficiencias hasta del 6% han encontrado aplicación en el campo de la electrónica de consumo, (calculadoras,

relojes, en el suministro de potencia para televisores, radios, etc.).

Otro punto de primordial importancia para la utilización de dichas celdas lo constituye la facilidad de interconexión entre ellas, lo que redundará en una simplificación del proceso de fabricación de módulos solares. Las celdas solares con base en películas delgadas permiten durante el proceso de producción la conexión en serie de elementos individuales, con lo cual es posible el suministro de potencia eléctrica a altos voltajes y bajas corrientes. Por ejemplo, mientras una celda solar de C-Si de dimensiones de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ suministra un voltaje de aproximadamente 0.6 V., una de a-Si compuesta por cuatro celdas conectadas en serie puede producir 3.5 V., suficiente para la operación de calculadoras de bolsillo.

Las estructuras más utilizadas para construir celdas solares con base en películas delgadas de Silicio amorfo hidrogenado incluyen: barreras Schottky, junturas p-n, p-i-n, y heterojunturas. Ver figura 5.

4.1.1 BARRERAS SCHOTTKY

Las celdas solares de barrera Schottky más simples se fabricaron inicialmente depositando a-Si:H no dopado con un espesor de una micra aproximadamente, sobre sustratos de Fe o Mo y evaporando posteriormente una película delgada de un metal con función de trabajo alta como Pt y espesor de unos 50 Å. Estas celdas sin embargo exhibían factores de llenado (FF) bajos, debido a malos contactos con el sustrato.

Sin embargo, la inclusión de una capa delgada dopada con fósforo (con un espesor del orden de 0.1 micras) después del sustrato mejora sustancialmente la reproducibilidad y funcionamiento de las celdas. Esta capa se produce típicamente por el método de la descomposición por plasma de SiH_4 conteniendo un 1% de PH_3 . Las temperaturas del sustrato para las capas dopadas y no dopadas están generalmente en el rango de 300 a 400 Celcius.

Si una capa delgada de óxido está presente sobre el a-Si:H antes de la evaporación de la barrera metálica, entonces se forma una celda del tipo MIS. Una capa de 20-30 Å de espesor puede formarse, calentando la película de a-Si:H por 15 minutos a 350 grados en aire.

Estos dispositivos exhiben grandes voltajes de circuito abierto pero se degradan en presencia de humedad, probablemente debido a la existencia de una gran cantidad de grupos OH en la capa de óxido, lo cual puede contrarrestarse, sin embargo, calentando el dispositivo en vacío durante 15 minutos.

Celdas de barrera Schottky o MIS sin cubierta antirrefleitora transmiten del orden del 40-50% de la luz incidente dentro del a-Si:H, pero se puede incrementar hasta un 90% empleando cubiertas antirreflectoras de aproximadamente 450 Å de ZrO_2 , TiO_2 e ITO (óxido de estaño e indio).

4.1.2 JUNTURAS p-n y p-i-n.

Una celda de junta p-n puede fabricarse depositando una capa de a-Si:H dopada con fósforo, sobre otra dopada con boro o viceversa.

El nivel del dopado debe sin embargo mantenerse relativamente bajo al menos en una capa para prevenir una pérdida significativa en el tiempo de vida de los portadores minoritarios.

La estructura p-i-n utiliza una película no dopada de una micra aproximada de

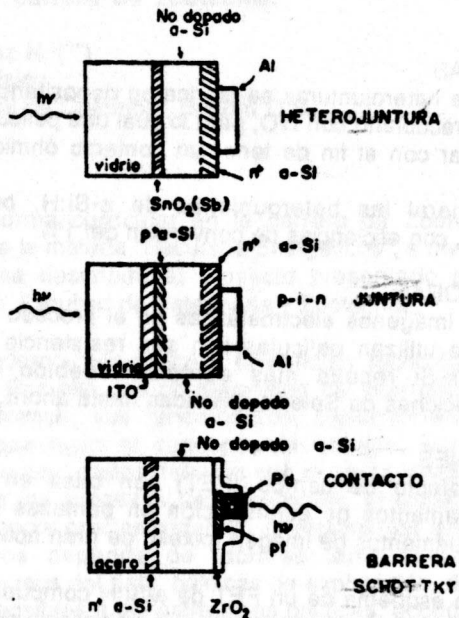


Fig. 5. Diagramas esquemáticos de diferentes estructuras de celdas solares.

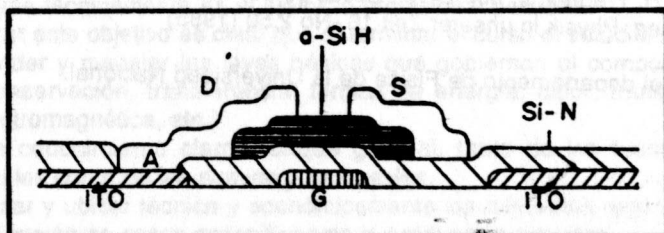


Fig. 6. Transistor de efecto de campo (FET) con base en α -Si:H.

espesor, y películas adyacentes p y n entre 100 y 300Å producidas por descomposición de plasma de silano.

4.1.3 HETEROJUNTURAS

Las primeras celdas de heterojunturas se fabricaron depositando a-Si:H no dopado sobre sustratos de vidrio recubierto con ITO, para lo cual una película tipo n se deposita sobre una capa sin dopar con el fin de tener un contacto óhmico con un electrodo evaporado de aluminio.

Sin embargo, en general las heterouniones de a-Si:H, poseen propiedades fotovoltaicas muy pobres, con eficiencias de conversión del 1%.

4.2 MAQUINAS COPIADORAS

Para la producción de imágenes electrostáticas en el proceso electrofotográfico de máquinas copadoras se utilizan películas con alta resistencia en oscuro y buena fotoconductividad. El a-Si resulta más apropiado debido a sus propiedades electrónicas que las aleaciones de Selenio utilizadas hasta ahora.

4.3 OTRAS APLICACIONES

Los transistores de efecto de campo (FET) con base en a-Si son utilizados principalmente como elementos de conmutación en pantallas planas que emplean cristales líquidos como elementos de imagen (pixels) de gran aplicación en televisores, monitores etc.

La figura 6 muestra un esquema de un FET de a-Si:H compuesto de un electrodo o puerta (G) de cromo, una película dieléctrica de n-Si, la película de a-Si:H o fuente (S) y el contacto de drenado (D) de aluminio.

BIBLIOGRAFIA

1. Topics in applied physics. Amorphous semiconductors, Vol 36, Springer Verlag, 1979.
2. H. Wagner, 17 IFF. Feinkurs 689-696 (1986), Julich, W. Germany
3. W. Beyer, H. Wagner, J. non-Cryst. Solids 59 60, 161 (1983)
4. G. Winturling, Physik in unserer Zeit 16 -No 2,50 (1985)

(*) Profesor del departamento de Física de la Universidad Nacional.

