

**PROPIEDADES ÓPTICAS DE SILICIO POLICRISTALINO DEPOSITADO A
DIFERENTES FRECUENCIAS**

ANGEL DARIO GARZÓN

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA
BOGOTA D.C. 2009**

**PROPIEDADES ÓPTICAS DE SILICIO POLICRISTALINO DEPOSITADO A
DIFERENTES FRECUENCIAS**

ANGEL DARIO GARZÓN

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
ESPECIALISTA EN CIENCIAS FÍSICAS**

Director: Doctor Anderson Dussan

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA
BOGOTA D.C. 2009**

RESUMEN

El presente trabajo recoge el estudio de propiedades ópticas de películas delgadas de silicio policristalino, con el propósito de ser usadas como capa absorbente en celdas solares. Este material ha generado gran interés en el desarrollo de nuevos dispositivos opto-electrónicos, donde una de las mayores ventajas sobre el silicio amorfo es su estabilidad frente a la exposición prolongada a la luz y su baja temperatura de deposición. Para tal propósito se midieron películas delgadas de silicio policristalino, depositadas por la técnica PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Se calcularon por medio del método de Swanepoel las constantes ópticas: el gap (E_g), índice de refracción (n), coeficiente de absorción (α) y el espesor (d) de las muestras. Análisis y una correlación con la frecuencia se presenta como aporte final de este trabajo.

A mis hijos

Laura, Juliana y Santiago

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis agradecimientos al grupo de Física de Materiales Nanoestructurados y sus aplicaciones a su director al profesor Anderson Dussan por su dirección y aprendizaje en el desarrollo de este trabajo.

Darío Garzón

TABLA DE CONTENIDO

Resumen.....	3
Introducción.....	7
1. Técnica de deposición.....	8
1.1. Temperatura del sustrato.....	9
1.2. Presión del gas.....	9
1.3. Potencia de RF.....	9
1.4. Frecuencia de RF.....	10
1.5. Flujo de gases.....	10
1.6. Dilución de los gases.....	10
1.7. Vacío de base.....	10
2. Procedimiento experimental y técnica de caracterización.....	11
2.1. Silicio policristalino.....	11
2.2. Espectrofotometría.....	12
2.3. Espectrofotómetro.....	13
2.4. Ley de Bourguer, Lambert y Beer.....	15
3. Algoritmo de cálculo.....	16
4. Cálculo de constantes ópticas.....	19
5. Conclusiones.....	21
6. Referencias.....	22

INTRODUCCIÓN

El silicio policristalino es un material de gran interés para la fabricación de celdas solares basados en películas delgadas debido a su estabilidad frente a la exposición a la luz, su baja temperatura de deposición y su bajo costo; ya que al ser el segundo mineral más abundante en la tierra, su precio es bajo comparado con otros semiconductores como el Germanio y no es un agente cancerígeno para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. El Si es ampliamente estudiado debido a sus propiedades foto luminiscentes en aplicaciones optoelectrónicas en circuitos basados en tecnología del silicio.

En la primera parte del trabajo se hace una descripción de la técnica de deposición utilizada, en la consecución de películas de silicio policristalino. En la segunda parte se dá cuenta del método de Swanepoel, utilizado para el cálculo de las constantes ópticas del material y finalmente se hace una descripción de los resultados obtenidos, con el propósito de buscar en el silicio condiciones apropiadas para usarlo como capa absorbente en celdas solares.

1. TÉCNICA DE DEPOSICIÓN

El silicio policristalino **pc-Si:H** fue obtenido mediante la técnica de deposición química en fase de vapor asistida por plasma, PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), con un valor de radiofrecuencia variando entre 13.56 y 70 MHz diluyendo silano (SiH_4) en hidrógeno a razón de $[\text{H}_2] / [\text{SiH}_4] > 20$ y una potencia RF relativamente alta. Esta técnica es también conocida con el nombre de descarga luminiscente. En esta técnica el gas de silano (SiH_4) altamente diluido en hidrógeno (H_2) e introducido de manera continua a la cámara de deposición. Es importante anotar que las muestras fueron fabricadas inicialmente por otro grupo de investigación.

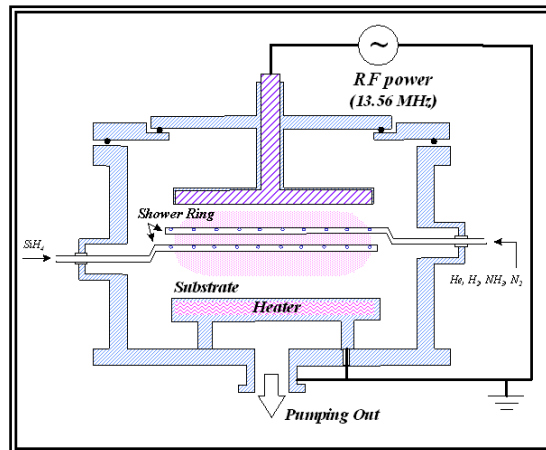


Fig. 1: Cámara de deposición

En la figura 1 se muestra en forma esquemática un diagrama de la cámara de deposición usado para la fabricación de las muestras. La cámara de deposición se encuentra a una presión de ~ 1 Torr. La mezcla gaseosa es disociada por acción de un plasma de radiofrecuencia (RF). Este plasma es establecido entre dos electrodos metálicos paralelos y confiere a las moléculas de SiH_4 la energía suficiente para que se disocien dando lugar a radicales $-\text{SiH}_x$ e iones libres. Estas especies químicas reaccionan sobre la superficie del sustrato, dando lugar a la deposición de una película delgada

de silicio policristalino. El hidrógeno presente en la reacción se incorpora también en parte a la película policristalina y su efecto es beneficioso para las propiedades eléctricas del material ya que puede saturar los enlaces incompletos de silicio. Para obtener un material con propiedades optoelectrónicas específicas se deben controlar las siguientes variables:

1.1. Temperatura del sustrato.

La temperatura de deposición depende del tipo de material a depositar. Las reacciones químicas que tienen lugar sobre la superficie de crecimiento dependen fuertemente de la temperatura. La movilidad de los radicales determina la calidad del material. Para el silicio policristalino hidrogenado se han reportado [1] bajas temperaturas de deposición; en nuestro caso las películas de **pc-Si:H** dopadas con Boro se depositaron a una temperatura de $\sim 170^{\circ}\text{C}$.

1.2. Presión del gas.

El plasma se mantiene debido a la aceleración de electrones en un campo eléctrico, los cuales colisionan con las moléculas del gas, ionizándolas y liberando más electrones. Una alta presión del gas disminuye el camino libre medio de los electrones, con lo que se necesita un campo eléctrico alto para producir ionización; si la presión es muy baja se reduce el número de colisiones que sufren los electrones antes del llegar al electrodo, por lo que nuevamente se necesita un alto campo eléctrico.

1.3. Potencia de RF.

Controla la velocidad de disociación del gas y consecuentemente la velocidad de crecimiento de la película. Esta última varia, en general, entre $1 - 10 \text{ \AA/s}$ y es aproximadamente proporcional a la potencia de RF. En

nuestro caso la potencia RF fue variada en el rango comprendido entre 2 y 15 W

1.4. Frecuencia de RF.

Influye también sobre la velocidad de disociación del gas y en la velocidad del crecimiento del film. En general se trabaja con frecuencias que variaron entre 13 – 80 MHz. [2]

Flujo de gases

Para lograr un material con propiedades homogéneas se debe cuidar la uniformidad del flujo de gases dentro del reactor. Además, las características del plasma dependen del caudal de gases y el diseño del reactor. El flujo de gases determina también el tiempo de residencia de las especies químicas dentro del reactor.

1.5. Dilución de los gases.

El nivel de dilución de silano en hidrógeno es uno de los parámetros claves para la deposición de pc-Si:H. Este es un factor determinante en el tipo de material que se desee. Una mezcla de silano altamente diluido en hidrógeno da como resultado un material micro, nano cristalino o policristalino

1.6. Vacío de base.

Para evitar cualquier tipo de contaminantes en el reactor durante la etapa de deposición, se debe llevar el reactor a una baja presión (vacío base), que en nuestro caso fue menor a 10^{-6} Torr. Este vacío de base, va a determinar el grado de contaminación con que se deposite la muestra.

Las siguientes son las condiciones de deposición usadas para la obtención de las muestras de pc-Si:H y que serán objeto de estudio a lo largo de este trabajo fueron:

Tabla 1. Parámetros de deposición de películas delgadas de silicio policristalino.

Temperatura del sustrato	170°C
Presión del gas	1 Torr
Potencia de RF	(2 a 15 W)
Frecuencia de RF	50 MHz.

El sustrato utilizado para esta deposición fue vidrio *Corning 7059* de 2.54 x 7.62 x 0.1 cm³, que posee una muy baja conductividad, alta transparencia, no contiene sodio y posee muy bajo contenido de hierro. La baja conductividad es necesaria para realizar mediciones eléctricas confiables en materiales muy resistivos. El sodio puede difundir a la capa de silicio, empeorando sus propiedades eléctricas, por lo que debe ser evitado. El hierro por su parte da lugar a centros de color que dispersan la luz incidente y disminuyen la transmitancia.

2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

2.1. Silicio policristalino

La disposición especial de los átomos en el material tiene un papel importante en la determinación de sus propiedades específicas. Como se muestra esquemáticamente en la figura 2, a partir de la disposición atómica de un sólido, se puede clasificar como amorfo, policristalino o cristalino [3].

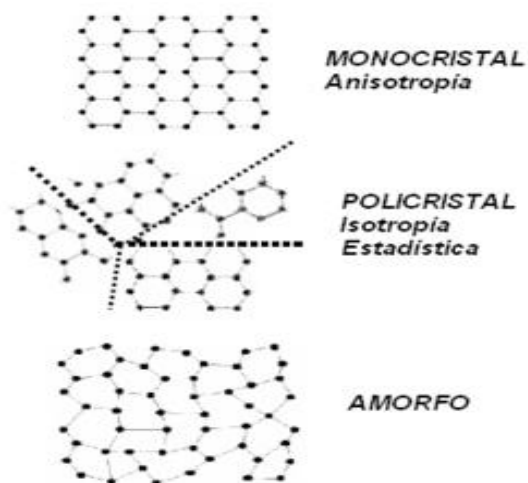


Figura 2. Clasificación general de los sólidos basada en el grado de orden atómico

Un sólido amorfo es el que no reconoce ningún tipo de orden a largo alcance en la ubicación de los átomos dentro del material. Los sólidos cristalinos están distribuidos en un conjunto tridimensional ordenado. Los sólidos policristalinos constituyen un caso intermedio, en el cual el sólido está compuesto de subsecciones cristalinas que no son homogéneas o que no están relacionadas entre sí. El silicio policristalino puede ser obtenido mediante la técnica de deposición química en fase de vapor asistida por plasma.

2.2. Espectrofotometría

La espectrofotometría es el método de análisis óptico que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una sustancia o muestra sólida opaca. La Espectrofotometría es una de las técnicas experimentales más utilizadas para la detección específica de moléculas [4]. Se caracteriza por su precisión, sensibilidad y su aplicabilidad a moléculas de distinta naturaleza.

Las moléculas pueden absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna. La Mecánica Cuántica nos dice que la luz está compuesta de fotones cada uno de los cuáles tiene una energía dada por:

$$E(\text{foton}) = h\nu = C/\lambda \quad (1)$$

donde **C** es la velocidad de la luz, **ν** es su frecuencia, **λ** su longitud de onda y **h= 6.6x10⁻³⁴** Jxs, es la constante de Planck. Cuando decimos que una sustancia química absorbe luz de longitud de onda **λ**, esto significa que las moléculas de esa sustancia absorben *fotones* de esa longitud de onda. A partir de esta relación y conociendo **λ** podemos establecer una relación que permita identificar sus propiedades.

2.3. Espectrofotómetro

Un espectrofotómetro es un instrumento que tiene la capacidad de manejar un haz de Radiación Electromagnética (REM), comúnmente denominado Luz. Su eficiencia, resolución, sensibilidad y rango espectral, dependerán de las variables de diseño y de la selección de los componentes ópticos que lo conforman. La absorbancia y la transmitancia de una sustancia se miden con un aparato denominado espectrofotómetro, el cual consta básicamente de los siguientes componentes: (ver figura 3)

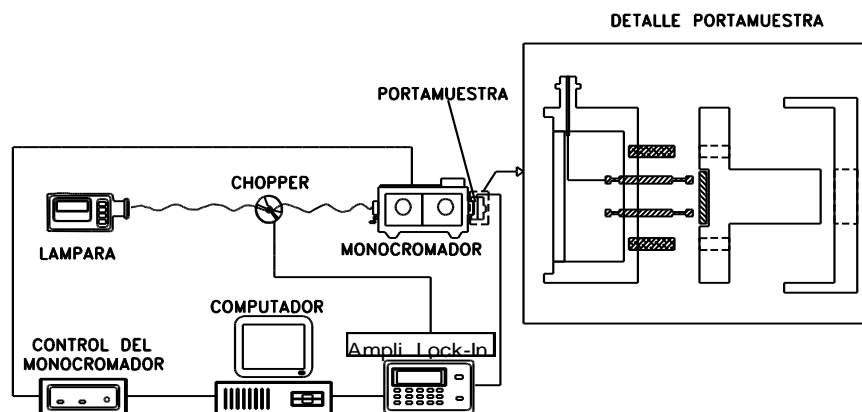


Figura 3. Diagrama de bloques del sistema usado para realizar medidas de transmitancia y respuesta espectral.

Fuente de luz: Lámpara que emite una mezcla de longitudes de onda.

Colimador: Conjunto de lentes que enfocan la luz convirtiéndola en un haz de rayos paralelos.

Monocromador: Dispositivo que selecciona luz de una única longitud de onda.

Detector fotoeléctrico: Transductor de luz en electricidad. La luz provoca el desplazamiento de electrones en el metal del detector, produciendo una corriente eléctrica que es proporcional a la intensidad de la luz recibida.

Registrador: Mide la señal del detector, la compara y genera una medida en una escala determinada.

Para medir la transmitancia en función de la longitud de onda se utilizó un espectrofotómetro marca ORIEL con detención sensible a la fase y adquisición automática de datos. (ver figura 4).



Figura 4. Equipo de espectrofotometría marca ORIEL utilizado en las mediciones de transmitancia espectral.

El sistema cuenta básicamente con los siguientes elementos:

- Lámpara halógena de 150 Watt.
- Monocromador ORIEL, con rejilla de difracción de 1200 l / mm y longitud de onda "blaze" de 750 nm, resolución de 0,2 nm y usable en un rango de longitudes de onda de 400nm a 1200 nm.

2.4. LEY DE BOURGUER-LAMBERT- BEER

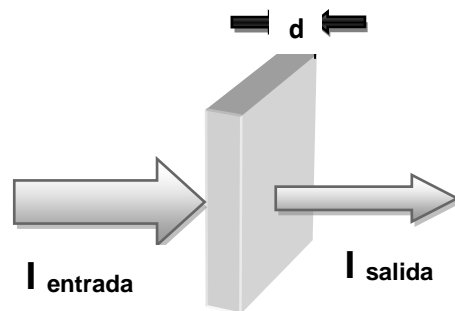


Figura 5. Esquema de transmisión sobre una película de espesor d

Bourguer, Lambert y Beer, a través de sus observaciones establecieron relaciones de la variación de la intensidad de luz transmitida por una muestra con el espesor de ella o con la concentración de la sustancia, para materiales translúcidos. Estas relaciones se conocen como la ley de Bourguer-Lambert-Beer o ley general de la espectrofotetría que permite hallar la concentración de una especie química a partir de la medida de la intensidad de luz absorbida por la muestra.

Esta ley se puede expresar en términos de potencia de luz o de intensidad de luz, asumiendo luz monocromática, como se muestra en la figura 5.

$$\frac{I(\text{salida})}{I(\text{entrada})} = e^{-\alpha d} \quad (2)$$

donde

$$\frac{I(\text{salida})}{I(\text{entrada})} = \text{Transmitancia} = T$$

α = es el coeficiente de absortividad molar en unidades de cm^{-1}

d = es la longitud de la trayectoria del haz de luz a través de la muestra o el espesor de la celda en cm o lo que se conoce como paso óptico.

$$\ln(T) \propto \alpha = \text{absorbancia}$$

3. ALGORITMO DE CÁLCULO (propiedades ópticas)

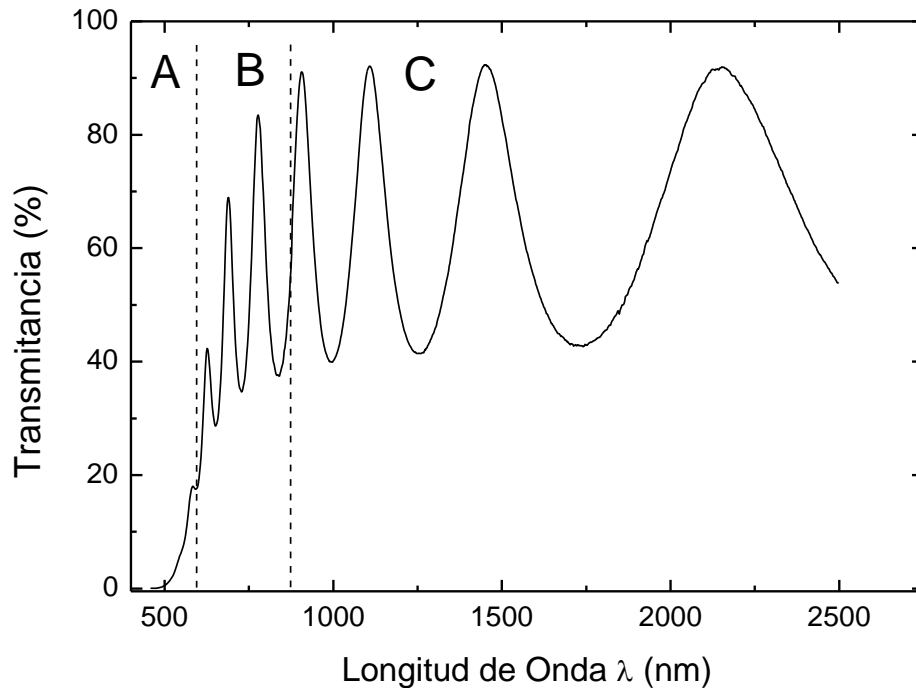


Figura 6. Transmitancia óptica de una muestra de silicio policristalino hidrogenado, depositada sobre vidrio, en función de la longitud de onda.

El método propuesto por Swanepoel hace uso de las envolventes del espectro de transmisión para el cálculo del índice de refracción y el espesor de la película uniforme. Se emplean las transmitancias de los extremos interferenciales, máximos y mínimos. Para cada extremo interferencial se toman dos valores de transmitancia T_M y T_m correspondientes a las envolventes superior (T_M) e inferior (T_m), respectivamente, del espectro de transmisión. Las envolventes, se generan mediante un algoritmo de interpolación parabólica implementada en un programa informático, se puede, además, distinguir claramente tres zonas de transmitancia bien establecidas. Una zona de muy baja transmitancia o de alta absorción (zona A), en donde toda la luz que llega se absorbe en la muestra; una región de transición o débil absorción (zona B); y una última zona de alta transmitancia o nula absorción (zona C) donde no se absorbe luz en la muestra y por tanto la transmitancia alcanza su máximo ($\sim 94\%$), de acuerdo con la figura 6.

A continuación se muestra un esquema de la forma experimental en que se hace incidir las ondas electromagnéticas sobre la película delgada (ver figura 7)

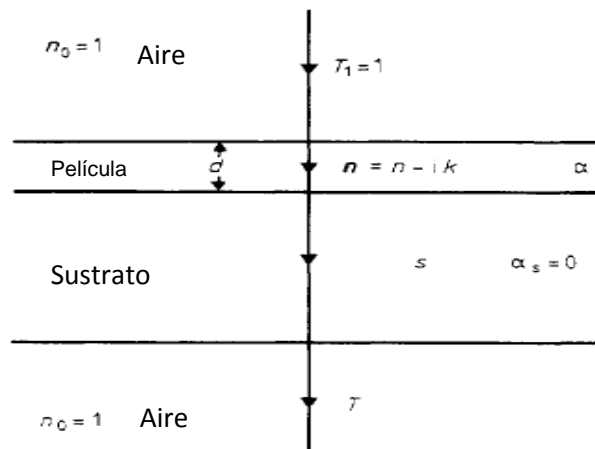


Figura 7. Sistema de absorción de una fina película sobre una capa de sustrato transparente.

Teniendo en cuenta lo anterior y las ecuaciones descritas en el **apéndice A** del artículo de Swanepoel [5], es posible obtener los valores correspondientes de las constantes ópticas ***n***, ***α***, ***d*** y ***Gap***.

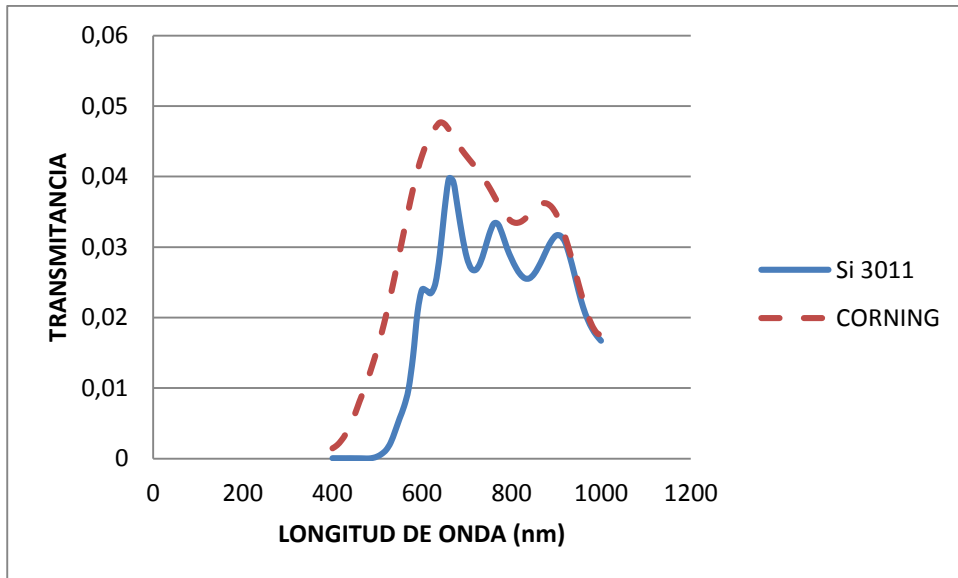
En este trabajo centraremos nuestra atención en la obtención de dichas constantes y no nos preocupamos en procedimientos complejos que se resuelven por cálculos de sistemas numéricos del modelo (ver anexo).

4. CALCULO DE LAS CONSTANTES ÓPTICAS, ANÁLISIS Y RESULTADOS

Los espectros de transmitancia medidos están en la zona comprendida entre 400 y 1000 nm de las muestras depositadas sobre vidrio Corning 7059, se midieron con un espectrómetro marca ORIEL con detención sensible a la fase y adquisición automática de datos. Este instrumento mide la transmitancia para cada longitud de onda de acuerdo al rango establecido. Los datos fueron adquiridos digitalmente por medio de una computadora. A partir de estos datos y por medio del método planteado por Swanepoel se obtuvo el coeficiente de absorción en la zona de alta absorbancia, el índice de refracción en función de la longitud de onda, y el espesor de las muestras.

Para el cálculo de las constantes ópticas se hace uso del método de Swanepoel siguiendo lo propuesto en el apartado anterior. En el presente trabajo se analizaron dos películas representativas de silicio policristalino **M1** y **M2**

Muestra 1 (M1)



Muestra 2 (M2)

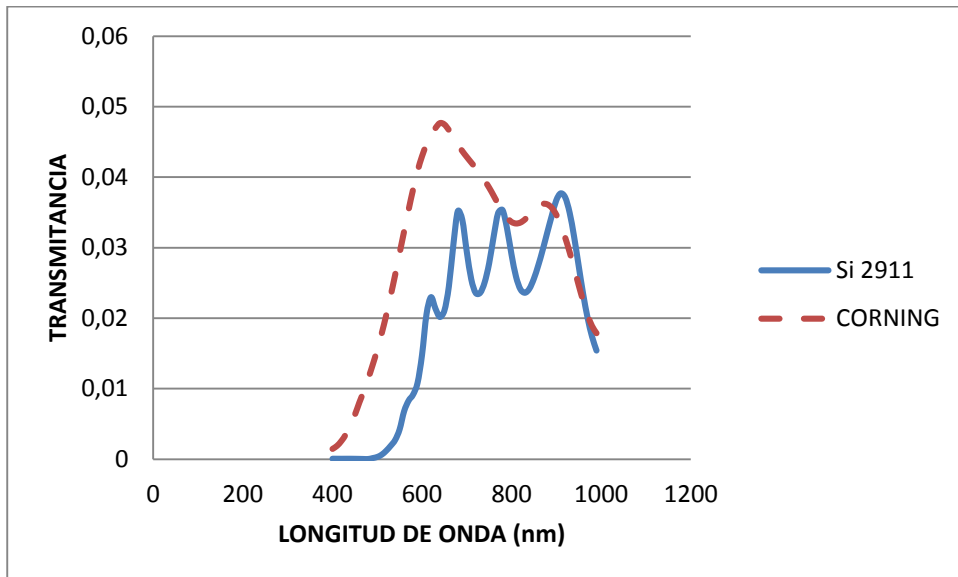


Figura 6. Espectros de transmisión óptica correspondientes a las películas M1 y M2

Tabla 2. Constantes ópticas de películas delgadas de silicio policristalino

índice de refracción (n)	Coefficiente de absorción (α)Cm⁻¹	Espesor (d) nm	Gap óptico (E_g)eV
2.8664	20108.0045	966.3888	1.8982

5. CONCLUSIONES

El uso de temperaturas superiores a los 500°C y la limitación en los materiales de sustrato y su costo de preparación, hacen de la técnica PECVD una alternativa de crecimiento de películas delgadas de silicio policristalino, además esta materia se constituye en opción para la fabricación de películas delgadas en el desarrollo de nuevos dispositivos opto-electrónicos.

En la caracterización óptica de películas delgadas de silicio policristalino se encontró un gap óptico de 1.89 eV y un coeficiente de absorción de 20108.0045 que es del orden de 10^5 cm^{-1} , valores que son adecuados para usarlos como capa absorbente en la fabricación de celdas solares.

APENDICE A

La transmitancia viene dada en estas condiciones por:

$$T = \frac{A\chi}{B+C\chi\cos\varphi+D\chi^2} \quad (3)$$

Donde

$$A = 16\pi^2 S \quad (4)$$

$$B = (n + 1)(n + S^2) \quad (5)$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - S^2) \quad (6)$$

$$D = (n - 1)^3(n - S^2) \quad (7)$$

$$\varphi = 4\pi n d \chi \quad (8)$$

$$\chi = e^{-td} \quad (9)$$

La primera aproximación del índice de refracción y de espesor de la película está dada por

$$n_1 = [(N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (10)$$

donde

$$N = 2S \left(\frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \right) + \frac{S^2 + 1}{2} \quad (11)$$

El índice de refracción del sustrato S correspondiente a λ se obtiene a partir

$$S = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (12)$$

T_s = sustrato en solitario

Para extremos interferenciales consecutivos el espesor de la muestra está dada por

$$d_s = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_{e2} \lambda_1 - n_{e1} \lambda_2)} \quad (13)$$

6. REFERENCIAS

- [1]. M. Kondo, Y. Nasuno, H. Mase, T. Wada, A. Matsuda, J. Non-Crys. Solids 299-302 (2002)
- [2]. P. Hapke, F. Finger, J. Non-Cryst. Solids 227-230 (1998).
- [3]. McKelvey J.P. Física del estado sólido y de semiconductores. Limusa, 1976.
- [4]. http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_ultravioleta-visible.
- [6]. R. Swanepoel: J. Phys. E, 16 (1983)