

# Síntesis y estudio del efecto del sustrato sobre las propiedades morfológicas de películas delgadas de Silicio intrínseco

## Synthesis and study of the substrate effect on morphological properties of intrinsic silicon thin films

Anderson Dussan Cuenca, Ph.D.<sup>1\*</sup>, Fredy Giovanni Mesa Rodríguez, Ph.D.<sup>2</sup>, Camilo Hidalgo, Lic., Esp. en Física<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Docente Investigador Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá - Colombia. \* adussan@unal.edu.co.

<sup>2</sup> Docente Investigador, Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ingeniería, Universidad Libre, Bogotá - Colombia. fgmesar@unal.edu.co.

<sup>3</sup> Estudiante, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá - Colombia.

Fecha de recepción del artículo: 14/10/2010; Fecha de aceptación del artículo: 26/01/2011

### Resumen

En este trabajo se presenta un estudio detallado de la morfología de películas delgadas de silicio microcristalino ( $\mu\text{-Si}$ ) intrínseco depositado sobre diferentes sustratos: vidrio Corning 7059, acero inoxidable, *Si* monocristalino con crecimiento en el plano (111). Las muestras de *Si* fueron preparadas por el método de deposición química en fase de vapor asistida por plasma (PECVD). La morfología fue estudiada a partir de medidas de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) realizadas a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se evidenció que las muestras de *Si* depositadas sobre acero inoxidable presentan regiones marcadas por fisuras presentes en el sustrato en comparación con las muestras depositadas sobre los otros sustratos. Se observó que un crecimiento en forma de ramal, influencia la nucleación de los granos cuando el *Si* se deposita sobre *Si* monocristalino. Se obtuvo un valor para el tamaño de grano menor a los 10 nm en todas las muestras y una rugosidad dependiente del sustrato que varió entre 400 y 750 nm.

### Palabras clave

Silicio, AFM, películas sólidas finas.

### Abstract

In this work, microcrystalline Si intrinsic surfaces has been grown on substrate Corning glass 7059, steel and typical wafers c-Si exhibiting (111) preferential orientation. Microcrystalline silicon samples were prepared from plasma enhanced chemical vapor method (PECVD). Morphology was studied by Atomic Force Microscopy (AFM). Samples Si deposited on steel revealed regions characterized interacting with surface and/or subsurface and edges presents on substrate. A preferred growth in ramal form of Si intrinsic was found firstly in Silicon films on typical wafers c-Si substrate. Typical c-Si has grain sizes of 100  $\mu\text{m}$  whereas Si on substrates contains much smaller crystallites with grains sizes closer to 10nm. The nature of the growing roughness of the deposited Si was well characterized by varying between 400 and 750 nm.

### Keywords

Silicon, AFM, Thin Solid Films

## Introducción

Durante los últimos años el desarrollo de dispositivos semiconductores y sistemas de aplicación fotovoltaica ha generado grandes expectativas a escala mundial por el uso de nuevos materiales semiconductores. [1] En este campo, el silicio como uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, ha sido el material utilizado por excelencia, el cual dependiendo de la disposición espacial de los átomos se puede clasificar como amorfo, micro o nanocristalino, o cristalino. En su forma amorfa no se reconoce ningún orden a largo alcance en la ubicación de los átomos dentro del material. La disposición atómica en cualquier porción del material es distinta de cualquier otra dentro del mismo. En su estado cristalino los átomos están distribuidos en un conjunto tridimensional ordenado, de modo que cualquier sección del material se puede reproducir con facilidad con la misma disposición de átomos; mientras que en la forma micro o nanocristalina, constituye un caso intermedio del material, el cual es caracterizado por tener un orden de corto y medio rango. El enorme potencial tecnológico para cada una de estas formas en que se presenta este material, y en particular para el caso de películas delgadas, ha suscitado gran interés por parte de diferentes grupos de investigación en la comprensión de sus propiedades.[2]

Recientemente películas delgadas  $\mu\text{c-Si:H}$  depositadas mediante la técnica de deposición química en fase de vapor asistida por plasma, PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) [3], evidenciaron un crecimiento con estructura columnar fuertemente influenciado por la dilución silano ( $\text{SiH}_4$ ) – hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y la temperatura de deposición. [4] El hidrógeno juega un papel importante en la pasivación de defectos en las fronteras de grano del  $\mu\text{c-Si:H}$ , reduciendo así la densidad de estados (DOS) presente en el material. Sin embargo, estudios detallados sobre el crecimiento del  $\mu\text{c-Si:H}$  en sustratos, que potencialmente pueden ser usados para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y celdas solares, son aún materia de discusión.

En este trabajo se presenta un estudio detallado del procedimiento empleado en la preparación de las muestras de  $\mu\text{c-Si:H}$ , así como también del diseño y funcionamiento del reactor. Se realiza un análisis del efecto del sustrato sobre las propiedades de crecimiento de muestras de  $\mu\text{c-Si:H}$  intrínseco depositadas sobre vidrio común, vidrio corning 7059, acero inoxidable y silicio monocristalino en el plano (111). A partir de medidas de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) se obtienen los valores correspondientes a la rugosidad, tamaño de grano e información referida al crecimiento superficial del material. Se realizaron medidas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y se identificaron diferentes estructuras de crecimiento superficial en dependencia del sustrato sobre el cual fue depositado.

## Experimental

Las muestras fueron preparadas en un reactor de PECVD con acoplamiento capacitivo operado a una frecuencia de 50MHz, cuyas características son descritas abajo. Se empleó vidrio Corning 7059, vidrio comercial, obleas de silicio monocristalino en el plano (111) y láminas de acero inoxidable como sustratos a una temperatura de 160 °C. Se usó una mezcla de 94 % de hidrógeno – 6 % de silano con un flujo total de 20 sccm. La presión de base, previa a la deposición fue menor a  $1 \times 10^{-6}$  Torr. Durante la deposición la presión se mantuvo constante en  $4.5 \times 10^{-1}$  Torr. La densidad de potencia fue de 50 mW/cm<sup>2</sup>.

Para el estudio de las propiedades morfológicas se usó un microscopio de fuerza atómica marca *Park Scientific Instrument Company* (PSI). Las imágenes capturadas fueron procesadas con el software, PSI, propio del equipo. Se realizaron medidas de SEM para la corroboración y obtención de información adicional relacionada con el crecimiento del material.

## Resultados y discusión

El silicio microcristalino hidrogenado se depositó usando la técnica PECVD. En esta técnica el gas

de silano ( $\text{SiH}_4$ ) altamente diluido en hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) e introducido de manera continua a la cámara de deposición. La cámara de deposición se encuentra a una presión de  $\sim 1$  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  $\text{SiH}_4$  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, si la frecuencia de radiofrecuencia es suficientemente alta, a la deposición de una película delgada de  $\mu\text{c-Si:H}$ . El hidrógeno presente en la reacción se incorpora también en parte a la película microcristalina y su efecto es beneficioso para las propiedades eléctricas del material ya que puede saturar los enlaces incompletos de silicio.

En la Figura 1, se presenta un diagrama esquemático del reactor utilizado para la preparación de las muestras de silicio microcristalino hidrogenado. Este consta de cinco secciones importantes como son: el sistema de premezclado e inyección de gases (sección A), la cámara de deposición (sección B), el sistema de generación y amplificación de radiofrecuencia (sección C), el sistema de bombeo de alto vacío (sección D), y el sistema de extracción de gases (sección E).

A continuación se presenta una descripción detallada del equipo usado para la deposición de películas de  $\mu\text{c-Si:H}$ . Cada una de los componentes que hacen parte de las diferentes secciones es enumerada para mayor comodidad. El sistema se alimenta de distintos tipos de gases (3) utilizados para la deposición de la muestra (Argón-Ar, Diborano- $\text{B}_2\text{H}_6$ , Silano- $\text{SiH}_4$ , Hidrógeno-H). Adicionalmente, se utiliza un tubo de mezcla (1) para realizar diluciones, dependiendo del material deseado. La presión de salida se regula con un manómetro (2). La entrada de los gases (3) a la cámara está controlada por caudalímetros individuales (4) (controladores de flujo). Los gases se mezclan en una cámara previa (5) (*manifold*), para luego ingresar a la zona de reacción. El diseño de la boquilla de ingreso

de gases, permite obtener un flujo laminar, muy homogéneo en la zona del sustrato.

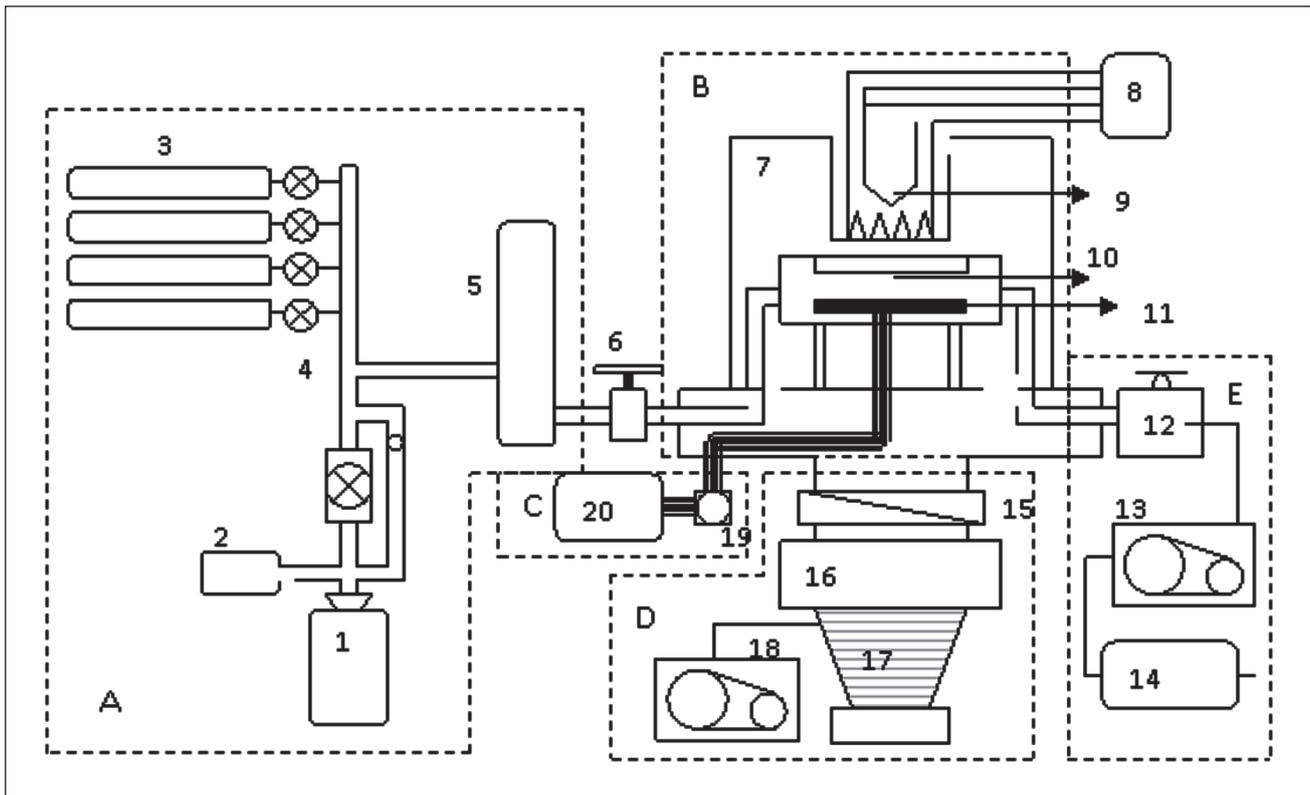
El reactor ha sido diseñado en una configuración capacitiva (7) en la cual, el plasma está confinado entre dos electrodos circulares paralelos de 20 cm de diámetro (10-11), separados entre sí  $\sim 1.4$  cm.

El electrodo superior (10) (portamuestras) es el que soporta el sustrato sobre el cual se realiza la deposición. Este electrodo está conectado a tierra y puede ser calefaccionado mediante una resistencia externa (9) comandada por un controlador de temperatura (8). El electrodo (10) y la resistencia (9) no están en contacto físico, sino que el calentamiento se produce por conducción a través del gas, convención y radiación.

De esta forma es posible fijar la temperatura del sustrato deseada para depositar la muestra. El electrodo inferior (11) se conecta al polo activo de la fuente de RF (20). A través de un acoplador (19) se minimiza la potencia reflejada.

La presión en la cámara se mantiene constante mediante un controlador que actúa sobre una válvula localizada en la línea de bombeo de los gases (12). La extracción de los gases se realiza con una bomba mecánica (13). A fin de arrastrar y diluir los gases se inyecta  $\text{N}_2$  en el balasto de esta bomba. Los gases que salen de la bomba (13) pasan por un horno (14) que se encuentra a una temperatura de  $\sim 700$  °C donde se descomponen y pierden su peligrosidad. El residuo es silicio sólido (eventualmente con Boro o Fósforo usados como dopantes en la mezcla), y se libera un pequeño caudal de hidrógeno y agua a la atmósfera.

El sistema de vacío (sección D) consta de una bomba difusora (17) con una trampa de nitrógeno líquido (16) y una bomba mecánica (18). Este sistema se utiliza para asegurar la eliminación de los gases absorbidos en las paredes del reactor (7) durante la carga de los sustratos, alcanzando un vacío del orden de  $10^{-7}$  Torr.



**Figura 1.** Esquema del reactor utilizado para la deposición de películas de  $\mu\text{c-Si:H}$  por el método PECVD. Se detallan las secciones: A. Sistema de premezclado e inyección de gases; B. Cámara de deposición; C. Sistema de generación y amplificación de radiofrecuencia; D. Sistema de bombeo de alto vacío; E. Sistema de extracción de gases. Las partes numeradas en cada sección son descritas en el texto.

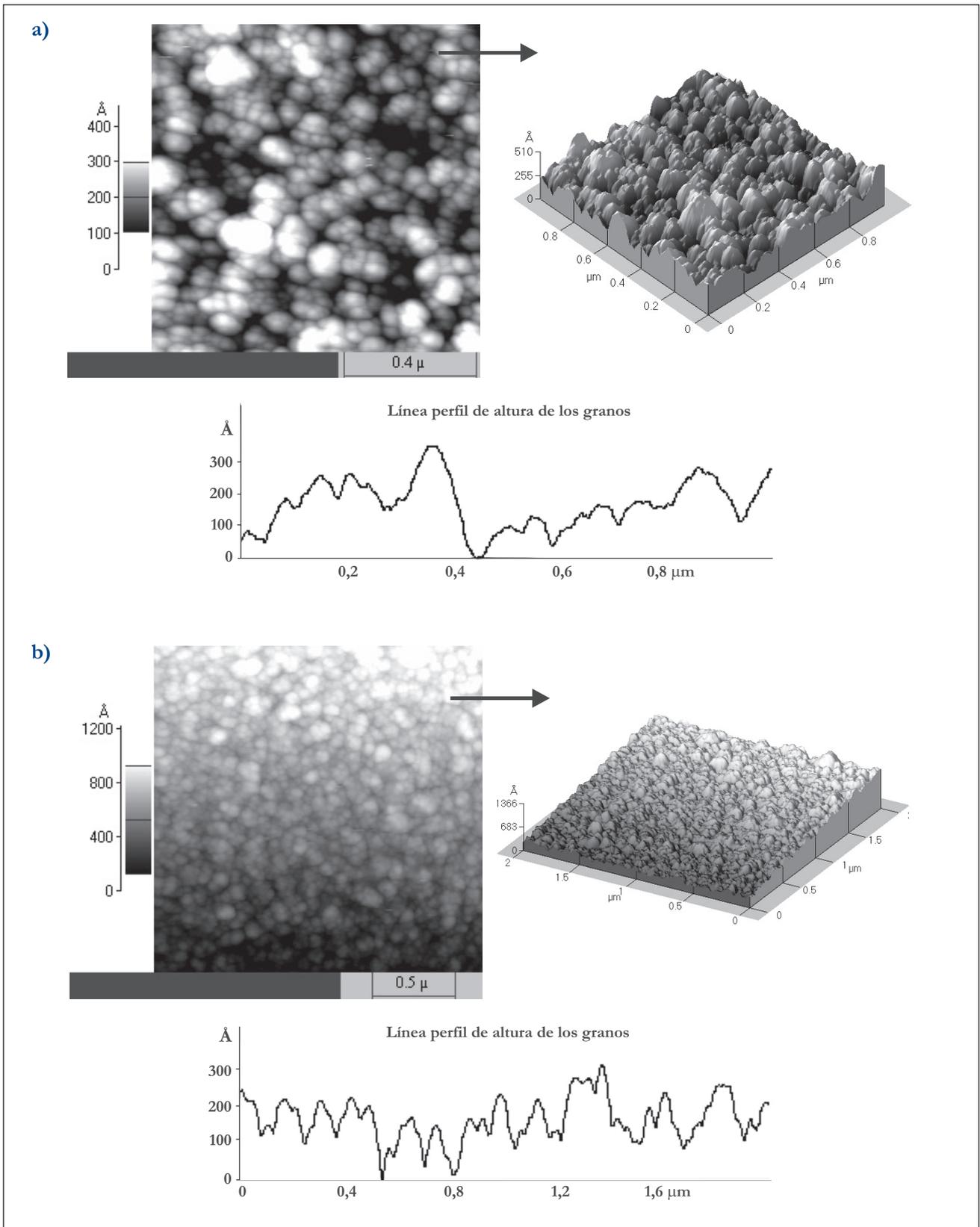
En la Figura 2, se muestran imágenes de la morfología del conjunto de muestras de  $\mu\text{c-Si:H}$  depositadas sobre sustratos de vidrio Corning 7059 y obleas de silicio monocristalino. De manera general, es posible observar un cambio significativo en la topografía de la superficie del material en dependencia con el tipo de sustrato sobre el cual es depositado el material.

En la Figura 2, a), se muestra que la morfología de la superficie de la película de Si microcristalino depositada sobre sustrato de vidrio, presenta tamaños de granos mucho mayores en comparación con la muestra que se deposita sobre el sustrato de silicio monocristalino (ver Figura 2, b). Lo anterior está en concordancia con los perfiles de altura de los granos mostrados para cada una de las imágenes AFM obtenidas para las muestras depositadas sobre los diferentes sustratos. Este

hecho está relacionado con el crecimiento de cada una de las muestras guardando una estrecha correlación con las características mismas del sustrato en sus capas iniciales durante el proceso de deposición [5].

Lo anterior tiene relevancia teniendo en cuenta que los espesores de las muestras fueron calculados a partir de medidas de transmitancia espectral y presentaron valores alrededor de  $0.5 \mu\text{m}$ . Los perfiles de altura mostrados para cada uno de los casos evidencian presencia de granos que hacen parte de la topografía del material. Los valores correspondientes a los tamaños de grano y la rugosidad son reportados en la Tabla 1.

A partir de las imágenes en 2D mostradas en la Figura 2, se puede observar que un crecimiento en forma de ramal, influencia la nucleación de los granos



**Figura 2.** Imágenes de AFM de muestras de  $\mu\text{c-Si:H}$  depositadas sobre **a)** sustratos de vidrio Corning 7059 y **b)** Silicio monocristalino.

cuando el Si se deposita sobre Si monocristalino, permitiendo la formación de regiones homogéneas en toda la superficie.

**Tabla 1.** Parámetros topográficos obtenidos a partir de medidas de AFM en muestras de  $\mu\text{c-Si}$  intrínsecas depositadas sobre diferentes sustratos: Tamaño de grano; RMS (root means square): Rugosidad en la superficie.

Tipo de Sustrato	Z (Å)	RMS (Å)
Vidrio Corning 7059	1290	59.8
Si-mono	290	42.6
Acero Inoxidable sin pulir	-	-
Acero Inoxidable pulido	100	105

Por el contrario, cuando se deposita sobre sustratos de vidrio, se observa claramente agrupaciones o islas que predominan y por ende, caracterizan el proceso de crecimiento en toda la región. La rugosidad de las muestras no es fuertemente afectada por el sustrato. Los valores de rugosidad son reportados en la Tabla 1.

En la Figura 3, se presentan micrografías SEM de las muestras de  $\mu\text{c-Si:H}$  depositadas sobre sustratos de acero inoxidable. Para este caso se escogieron dos tipos de sustratos, una lámina de acero inoxidable comercial y uno obtenido especialmente para la deposición de materiales con aplicaciones tecnológicas (suministrado por Lab. INTEC-Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria de la Química – Argentina). Este último, fue sometido a un proceso de pulido durante de 6 horas.

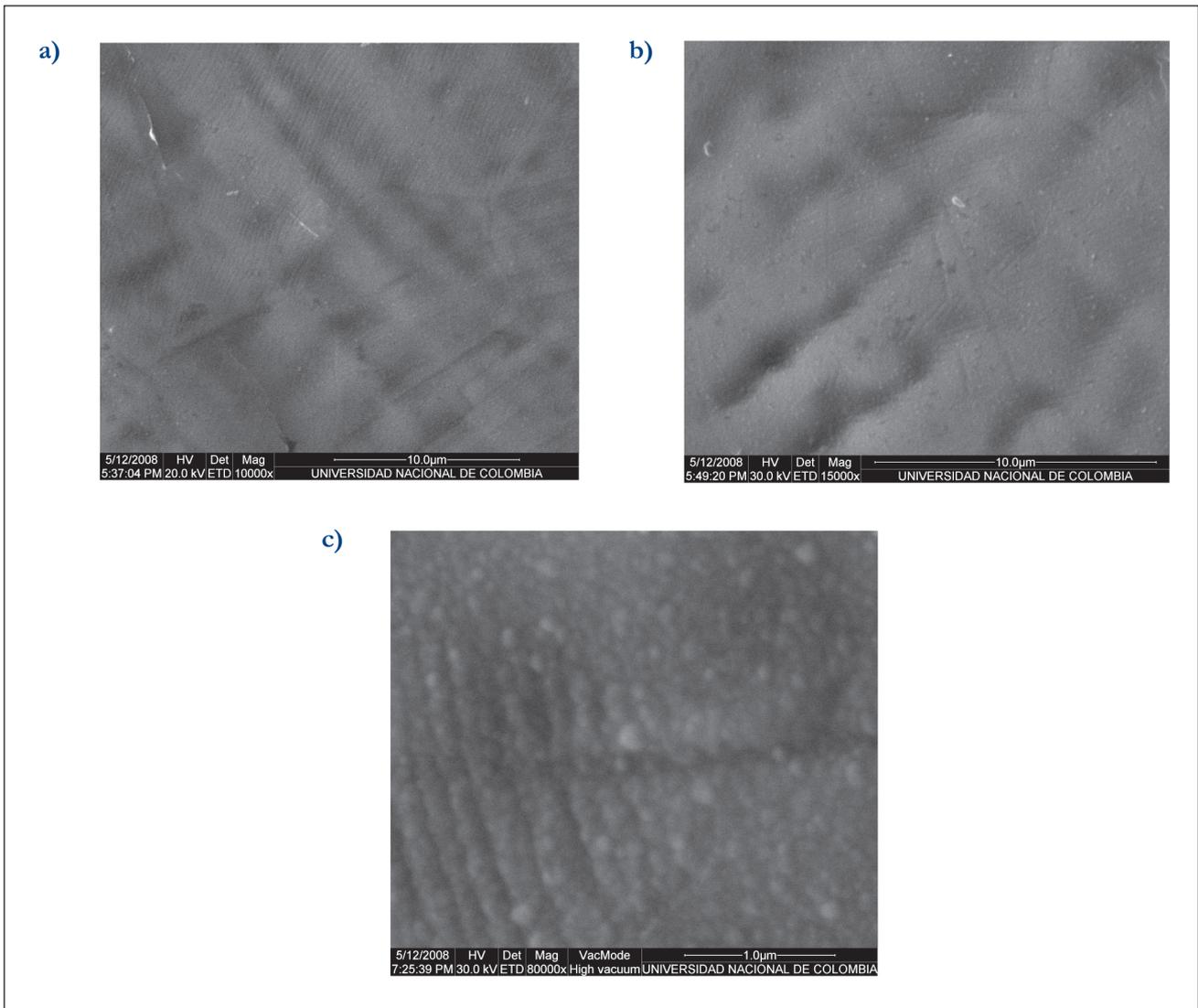
En la Figura 3, a) y 3, b), se puede observar que para el caso de las muestras depositadas sobre sustratos de inox obtenidos comercialmente y sin ningún tipo de tratamiento, las muestras presentan regiones marcadas por fisuras concurrentes en el sustrato en comparación con las muestras depositadas sobre sustratos de acero inoxidable pulidos. Estas grietas o canales son características del sustrato que no son posible evidenciar a

nivel macroscópico y que son inherentes a los proceso de fabricación del acero. El pulido en los sustratos tiene entonces como objetivo de obtener una superficie mucho más homogénea para la deposición de las muestras. Por otro lado, cuando el sustrato de inox se somete a un proceso de pulido, previo a la deposición del material, se observa (ver Figura 3, c) un crecimiento de la muestra caracterizada por aglomeración de granos mucho más uniforme que en los casos anteriores y muy semejantes a lo observado cuando depositamos  $\mu\text{c-Si}$  sobre sustratos de vidrio (ver Figura 2); sin embargo, se pueden observar que regiones con formas marcadas en el sustrato son aun visibles. Lo anterior muestra que a pesar del proceso de pulido aún persisten regiones marcadas por la presencia de inhomogeneidades en la superficie del sustrato.

Teniendo en cuenta lo anterior, las propiedades morfológicas similares presentes en la superficie del material de  $\mu\text{c-Si:H}$  obtenidas en sustratos de vidrio y sustratos de acero inoxidable pulido hacen posible su uso para la aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

Las imágenes de SEM mostradas en las Figuras 3, a) y 3, b), fueron obtenidas usando una magnificación de 10000X y 15000X respectivamente (no fue posible una visualización para un valor mayor); mientras que para la caracterización de la muestra depositada sobre acero inoxidable pulido fue posible hacer una magnificación de 80000X y observar así el crecimiento sobre la superficie. Teniendo en cuenta la escala de esta última imagen de SEM (1,0  $\mu\text{m}$ ) es posible observar que el tamaño de los granos presentes en la superficie se encuentra alrededor de los 100 nm.

Un estudio de los procesos de crecimiento y nucleación sobre cada uno de los sustratos permitirá a partir de un trabajo futuro conocer los mecanismos de formación de granos en el volumen y correlacionarlos con los parámetros de deposición y los enlaces formados sobre el tipo de sustrato sobre el cual es depositado. Éste no es ahora el propósito de este trabajo.



**Figura 3.** Micrografías SEM de muestras de Si depositadas sobre tres sustratos acero inoxidable. **a)** y **b)** corresponden a sustratos obtenidos comercialmente, y **c)** corresponde a acero inoxidable pulido previamente a la deposición.

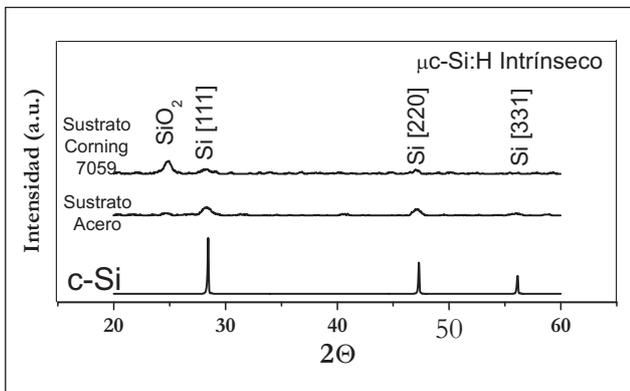
En la Figura 4, se muestran los espectros de XRD obtenidos para las muestras de  $\mu\text{c-Si:H}$  depositadas sobre sustratos de vidrio corning 7059 y sustrato de acero inoxidable sometido a un proceso de pulido previo.

En comparación con el espectro de XRD correspondiente al c-Si se puede observar claramente una estructura microcristalina en cada una de las muestras, con una orientación preferencial en los planos (220) y (111).

El pico difractado que aparece para  $2\theta \approx 25^\circ$ , puede ser atribuido a enlaces Si-O formando  $\text{SiO}_2$ . [6] Este hecho está relacionado con los procesos de oxidación de las muestras, posterior a la etapa de deposición, cuando interactúan con el medio ambiente al ser almacenadas o dispuestas para las diferentes mediciones.

Algunos autores asocian la oxidación [7] al rompimiento de enlaces de Si – Si, ubicados en sitios posteriores a los complejos  $\text{SiH}_2$ , con

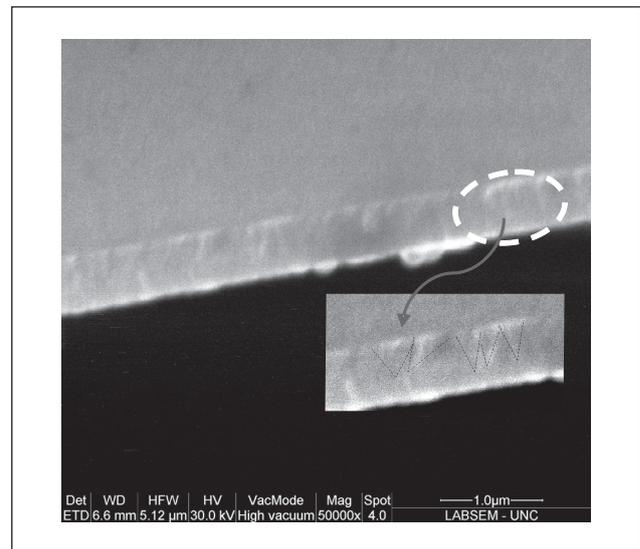
oxígeno atómico insertado entre los átomos de Si formando enlaces Si – O – Si. El efecto de post-oxidación induce cambios en el nivel de Fermi, el cual es desplazado hacia el borde de banda de conducción generando cambios tanto en la conductividad a oscuras como en la fotoconductividad del material.[8]. Para el caso de una fuerte oxidación, los picos relacionados a los enlaces de Si-O (Silicio-Oxígeno) se pueden observar en el espectro de absorción IR.



**Figura 4.** Espectro de XRD de muestras de silicio intrínseco depositada sobre sustratos de vidrio y acero inoxidable. Como referencia aparece el espectro típico del c-Si.

En la Figura 5, se presenta una micrografía obtenida por SEM sobre la muestra de de  $\mu\text{c-Si:H}$  intrínseco permitiendo obtener información sobre el crecimiento del material. La micrografía presenta la imagen obtenida para una sección transversal de la película. En la región ampliada, en el *inset* de la figura, se puede observar claramente evidencia de un crecimiento columnar con una terminación de tipo cónica haciendo referencia a la forma del grano en la superficie. Las líneas a trazos, en el *inset*, son introducidas para facilitar la visualización de las columnas que caracterizan el crecimiento del material. Esta forma ya ha sido evidenciada en algunos de los trabajos reportados por el grupo de R. W. Collins et al. [9] La forma del grano que se encuentra en la

superficie de la muestra está de acuerdo con lo mostrado en la Figura 2.



**Figura 5.** Micrografía de la sección transversal de la muestra de  $\mu\text{c-Si:H}$  intrínseca depositada sobre vidrio corning 7059. En el *inset* de la figura se muestra en forma ampliada la evidencia del crecimiento columnar marcada con línea a trazos.

## Conclusiones

En este trabajo se realizaron medidas de microscopía de fuerza atómica y de sonda de barrido a muestras de  $\mu\text{c-Si:H}$  depositadas sobre sustratos de vidrio corning 7059, acero comercial y acero inoxidable pulido. Se observó que el crecimiento del material es fuertemente influenciado por las características del sustrato y sus condiciones de tratamiento. El tamaño de grano de las muestras de Si intrínseco fue menor en sustratos de Si monocristalinos en comparación con los sustratos de acero inoxidable y vidrio Corning 7059. A partir de micrografías de la sección transversal de la muestra de  $\mu\text{c-Si:H}$  depositada sobre vidrio se pudo observar un crecimiento columnar de los granos con una terminación cónica sobre la superficie. Un mayor estudio de los procesos de orientación y nucleación son necesarios para poder establecer con certeza las características propias de crecimiento del material.

## Agradecimientos

Este trabajo fue financiado con fondos de la DIB – UNAL, Cod. Quipu: 8003336 y Colciencias, y realizado en la Universidad Nacional de Colombia en colaboración con el grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar y el grupo de Materiales Nanoestructurados.

## Referencias bibliográficas

1. Repmann, T.; Sehrbrock, B.; Zahren, C.; Siekmann, H. And Rech, B. Microcrystalline silicon thin film solar modules on glass, *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, V. 90, Issues 18-19, 23 (2006), 3047-3053.
2. Ray, Swati; Mukhopadhyay, Sumita and Jana, Tapati. *Solar Energy Mat. & Solar Cells* 90 (2006) 631–639.
3. Badran, R.I.; Al-Hazmi, F.S.; Al-Heniti, S.; Al-Ghamdi, A.A.; Li, J. and Xiong, S. A study of optical properties of hydrogenated microcrystalline silicon films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition technique at different conditions of excited power and pressure, *Vacuum*, V. 83, Issue 7, 24 (2009), 1023-1030.
4. Mates, T.; Bronsveld, P.C.P.; Fejfar, A.; Rezek, B.; Kocka, J.; Rath, J.K. and R.E.I. Schropp J., R.E.I. *Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 1011–1015.
5. Schropp J., R.E.I.; Rath, K. and Li, H. Growth mechanism of nanocrystalline silicon at the phase transition and its application in thin film solar cells, *Journal of Crystal Growth*, *Journal of Crystal Growth*, V. 311, Issue 3, (2009), 760-764.
6. Li, Liwei; Li, Yuan-Min; Anna Selvan, J.A.; Delahoy, Alan E. and Levy J., Roland A. *Non-Cryst. Solids* 347 (2004).
7. Komoda, M.; Kamesak, K.; Masuda, A. and Matsumura, H. *Thin Solid Films* 395 (2001) 198.
8. Wyrsh, N.; Torres, P.; Goerlitzer, M.; Vallat, E.; Kroll, U.; Shah, A.; Poruba, A. and Vanecek, M. *Hydrogenated Microcrystalline Silicon for Photovoltaic Applications*, ICAMS18, Snowbird, UT (1999).
9. Collins, R.W.; Ferlauto, A.S.; Ferreira, G.M.; Chen, Chi; Koh, Joohyun; Koval, R.J.; Lee, Yeeheng; Pearce, J.M. and Wronski, C.R. Evolution of microstructure and phase in amorphous, protocrystalline, and microcrystalline silicon studied by real time spectroscopic ellipsometry, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 78 (2003) 143–180.