

# OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE SILICIO POLICRISTALINO A PARTIR DE CLOROSILANOS EN REACTORES DE CVD

## OBTENTION OF THIN POLYCRYSTALLINE SILICON FILMS FROM CHLOROSILANES IN CVD REACTORS

A. G. Benvenuto\*, J. A. Schmidt y R. H. Buitrago

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) - Universidad Nacional del Litoral (UNL) - CONICET.  
Güemes 3450 - (3000) Santa Fe – Santa Fe – Argentina.  
*e-mail: abenve@intec.unl.edu.ar*

Recibido 11/01/2011; aprobado 25/07/2012

En este trabajo se presentan resultados obtenidos en la deposición y caracterización estructural de láminas delgadas de silicio policristalino. Como método de deposición se usó el CVD térmico a partir de triclorosilano, y como sustrato un vidrio comercial de alta temperatura. Se logró la deposición de películas policristalinas, con tamaños de grano entre 0,2 y 0,5 micrones, a temperaturas de entre 730 y 840 °C. Las muestras presentan un crecimiento tipo columnar y una clara orientación cristalina (2 2 0). Estas características serían propicias para el transporte electrónico en la dirección perpendicular al sustrato.

Palabras Clave: películas delgadas, silicio policristalino, CVD.

In this work, results obtained from the deposition and structural characterization of polycrystalline silicon thin films are presented. Thermal CVD from trichlorosilane was used as deposition method, and a high temperature commercial glass was used as substrate. The deposition of polycrystalline films with grain sizes between 0.2 and 0.5 microns was achieved, at temperatures in the range of 730 to 840 °C. The samples present a columnar type growth and a clear (2 2 0) crystal orientation. This characteristics would be suitable for the electronic transport in the direction perpendicular to the substrate.

Key Words: thin films, polycrystalline silicon, CVD.

### I. INTRODUCCIÓN

Las celdas solares basadas en obleas de silicio monocristalino o multicristalino dominan actualmente el mercado fotovoltaico, con una participación superior al 90%. Sin embargo, la creciente demanda ha conducido a problemas de escasez de este material y a un aumento en su precio<sup>(1)</sup>. Esto se suma al alto consumo energético derivado de la producción de las obleas, y a los problemas asociados al corte de las mismas (gran desperdicio de material)<sup>(2)</sup>. Lo anterior convierte a las celdas de película delgada de silicio policristalino –una fina capa de semiconductor depositada sobre un sustrato de bajo costo– en una alternativa prometedora a las celdas de silicio cristalino.

Algunas de las ventajas de las celdas solares de silicio policristalino en lámina delgada son:

- Tienen el potencial de desarrollar buen rendimiento a un costo reducido, dado el bajo consumo de material necesario para su fabricación<sup>(3,4)</sup>.
- Carecen de los problemas de degradación o toxicidad que tienen otros materiales (tales como a-Si y CdTe, respectivamente)<sup>(2)</sup>.
- Posibilidad de producción a grandes áreas en procesos continuos y automatizados, y de

interconexión serie integrada de un módulo completo<sup>(4,5)</sup>.

El tamaño de grano del silicio policristalino es un parámetro importante en la caracterización del material, ya que de él dependen fuertemente sus características eléctricas. Esto se debe a que los bordes de grano actúan como centros de recombinación de portadores, lo cual implica la existencia de estados energéticos permitidos en el gap del semiconductor<sup>(3,6)</sup>.

En este trabajo se presentan los resultados iniciales obtenidos en la deposición y caracterización de películas delgadas de silicio policristalino (pc-Si), preparadas por deposición química desde fase vapor (CVD), el cual es un proceso ampliamente utilizado en la industria de los semiconductores para depositar películas delgadas<sup>(6)</sup>. De las numerosas variantes de esta técnica, en este trabajo se empleó APCVD térmica (CVD térmica a presión atmosférica); ésta tiene como ventaja su simplicidad de implementación, dado que no requiere de reactores de elevada complejidad ni equipamiento especial, tal como el necesario para generación de vacío, plasma, etc.

Lo novedoso de este trabajo radica en que se experimenta la deposición de pc-Si por APCVD a partir de un precursor clorado de bajo costo, en un rango de

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

temperaturas intermedias menores a 900°C y usando como sustrato un vidrio comercial que soporta estas temperaturas.

## II. EXPERIMENTAL

La técnica de CVD térmica puede llevarse a cabo mediante la implementación de reactores tanto de pared fría como de pared caliente. En este trabajo se ensayaron ambas alternativas y se optó por la segunda para la deposición de las películas. Se utilizó un reactor formado por un tubo de cuarzo, dentro del cual se produce la reacción, calefaccionado por un horno tubular. Esta geometría presenta la ventaja de producir un calentamiento de los gases previo a la llegada de éstos al sustrato, hecho que según se comprobó es indispensable para que ocurra la reacción.

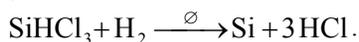
Como sustrato se utilizaron láminas de 0,8 × 2,5 cm de vidrio Schott AF37, un vidrio aluminosilicato de alta resistencia térmica y química, con un punto de reblandecimiento de 942 °C<sup>(7)</sup>. Como precursor se usó triclorosilano, (SiHCl<sub>3</sub>, punto de ebullición de 31,8 °C), e hidrógeno como gas de reacción y de transporte. Manteniendo el caudal de H<sub>2</sub> en 38 sccm se lo hizo burbujear en el precursor, cuya temperatura se mantuvo en 0 °C. Para el triclorosilano a 0 °C, la presión de vapor es aproximadamente 209 Torr. Teniendo en cuenta que el proceso se realiza a presión atmosférica, la presión parcial del H<sub>2</sub> es aproximadamente 551 Torr. Por lo tanto, la proporción del precursor en la mezcla gaseosa es de alrededor del 27,5%.

Durante la deposición de las películas, la temperatura del horno se midió mediante una termocupla ubicada por fuera del tubo de cuarzo en el cual se produce la reacción. Previamente, se determinó el perfil de temperaturas en función de la posición dentro del tubo de cuarzo mediante una segunda termocupla.

Se depositaron series de tres muestras con los sustratos ubicados uno a continuación del otro, manteniendo constante para todas las series la temperatura del precursor, el caudal de hidrógeno, el tiempo de reacción (30 min.) y la ubicación de los sustratos dentro del tubo de cuarzo. Para cada serie la temperatura en la termocupla se aumentó en incrementos de 20 °C, desde 760 °C hasta 840 °C. Esto produjo una temperatura de sustrato mínima de 735 °C y máxima de 832 °C, aproximadamente. Todo el conjunto de experimentos se realizó dos veces para verificar la repetibilidad de los resultados.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

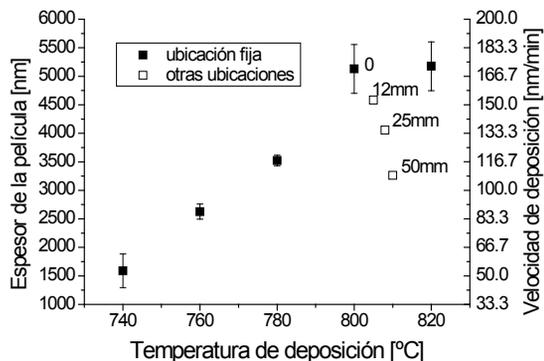
La reacción global de deposición del silicio puede escribirse<sup>(8)</sup>:



Por efecto del calor y en presencia de hidrógeno, el triclorosilano se descompone dando lugar a la deposición de silicio. Como resultado del proceso se

obtuvieron películas densas, con buena cobertura y adherencia al sustrato, de textura lisa y aspecto brillante.

Mediante medición de la distancia entre picos del espectro de reflectancia en el rango visible se calculó el espesor de los depósitos. Se encontró que el espesor crece con la temperatura, siempre que el sustrato se encuentre en una ubicación fija y se mantengan constantes las demás condiciones de deposición (ver fig. 1, símbolos llenos). El crecimiento es lineal hasta aproximadamente 800 °C, mientras que por encima de esta temperatura se produce un amesetamiento. Por su parte, a una temperatura de reactor fija, el espesor de las películas depositadas decrece para ubicaciones más internas en el reactor (fig. 1, símbolos abiertos). Estos hechos son inherentes al tipo de reactor utilizado y a la geometría del mismo: el contacto de los gases a suficiente temperatura con las paredes calientes produce la reacción de deposición sobre las mismas, de manera que disminuye la proporción del precursor en la mezcla y, en consecuencia, la velocidad de deposición y el espesor de la película. Esta disminución se vuelve más notoria cuanto mayor sea la temperatura de las paredes del reactor, y cuanto mayor sea el trayecto que los gases deban recorrer dentro de la zona caliente del reactor hasta llegar al sustrato.

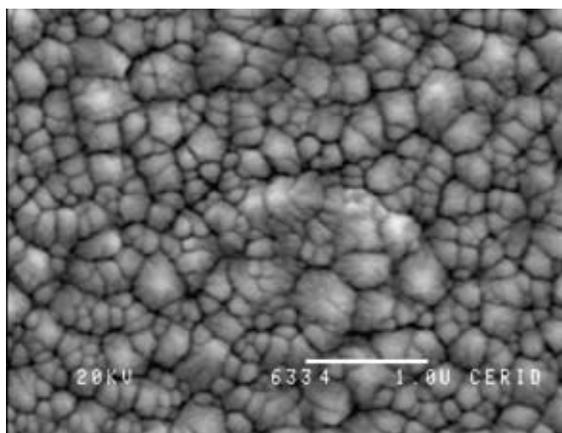


**Figura 1.** Espesor de la película y velocidad de deposición en función de la temperatura del sustrato.

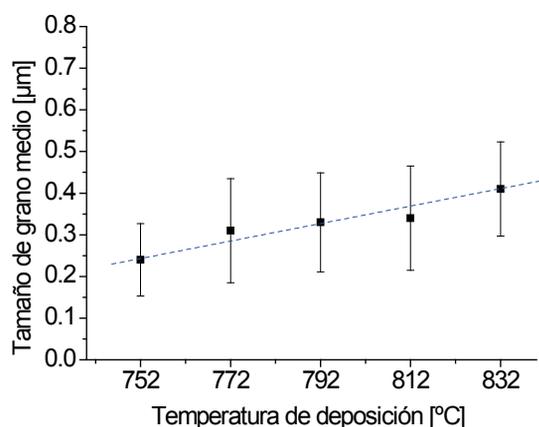
En trabajos anteriores<sup>(11,12)</sup> se reportaron deposiciones de pc-Si mediante CVD a temperaturas entre 800 y 1250°C, usando como sustrato SiO<sub>2</sub>, grafito y materiales cerámicos. Las velocidades de deposición reportadas son crecientes hasta aproximadamente 1000°C y mayores que las obtenidas por nosotros (aunque del mismo orden para las temperaturas más bajas, que son estudiadas en este trabajo). Estas mayores velocidades pueden estar dadas por el mayor caudal de la mezcla gaseosa de entrada, presencia de dopante (BCl<sub>3</sub>) en la misma, diferente sustrato y distinta geometría y tipo de reactor. Al usar reactores de pared fría, no existe el problema de la deposición sobre las paredes del mismo y la consiguiente disminución de la proporción de precursor en la mezcla gaseosa.

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se analizó la superficie frontal y el corte transversal de las muestras, para determinar el tamaño de grano y la estructura. En la fig. 2 se observa una imagen de la superficie de una película depositada a 792 °C. Puede

apreciarse una estructura compacta, con elevada dispersión en el tamaño de grano.



**Figura 2.** Imagen SEM de una película de pc-Si depositada a 792 °C. El tamaño de la barra es de 1 μm.

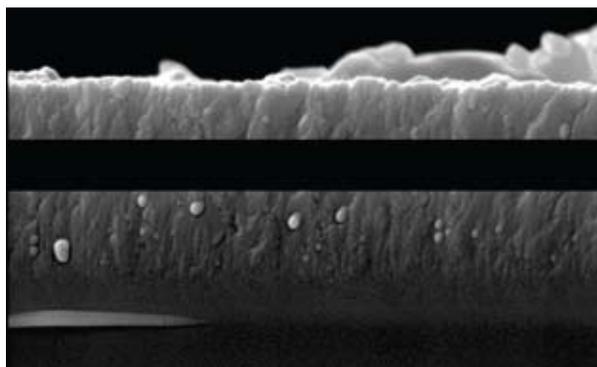


**Figura 3.** Tamaño de grano en función de la temperatura de deposición.

El tamaño de grano medio, de acuerdo a mediciones realizadas sobre fotografías de las superficies frontales de distintas muestras, es del orden de algunos cientos de nanómetros. Como se muestra en la fig. 3, se tiene un crecimiento suave con la temperatura y una dispersión relativamente grande. Esta tendencia creciente con la temperatura está de acuerdo con resultados publicados en trabajos anteriores<sup>(10)</sup>; como también lo está la amplia variación de tamaño entre granos de una misma película<sup>(11,12)</sup>. Sin embargo, según se informa en estos trabajos, el tamaño de grano promedio es relativamente grande, entre 1 y más de μm, valores que son mayores a los presentados aquí. Esto puede deberse a los diferentes sustratos y condiciones de deposición, principalmente la temperatura, que en la gran mayoría de los trabajos publicados es mayor a 900°C y en los mencionados es de entre 1100 y 1200°C.

En la fig. 4 se puede apreciar la imagen de un corte transversal. La estructura de las películas es aproximadamente columnar, lo que las hace apropiadas para la conducción eléctrica en celdas fotovoltaicas. Esto se debe a que esta estructura posee baja cantidad de

bordes de grano horizontales que los portadores de carga deban atravesar circulando verticalmente a través de las capas que forman la celda<sup>(9)</sup>. Este tipo de estructura se presenta también en películas depositadas a mayores temperaturas y sobre diferentes sustratos, según se informa en referencias<sup>(10-13)</sup>.

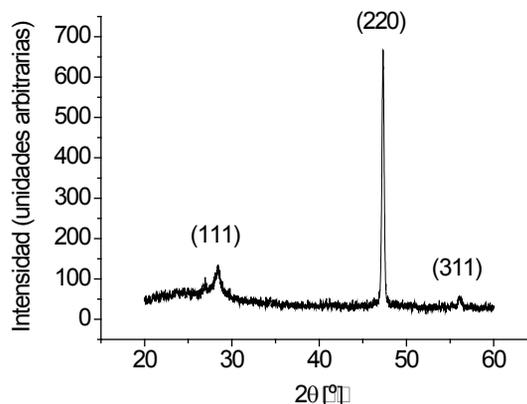


**Figura 4.** Imagen SEM de una vista de perfil (corte) de una película de pc-Si depositada a 832 °C. El tamaño de la barra es de 1 μm.

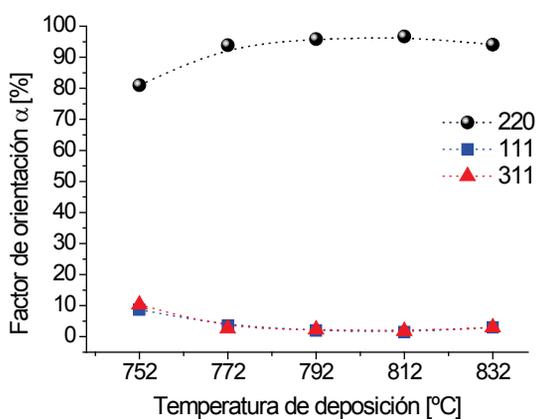
La orientación de los granos se investigó mediante espectros de difracción de rayos X. Para todas las temperaturas se obtuvo una fuerte orientación preferencial en la dirección (2 2 0). En la fig. 5 se muestra el espectro de difracción obtenido de una película depositada a 772 °C. Allí se observa el pico de gran intensidad para 2θ igual a 47,3°, correspondiente a la dirección (2 2 0), y los picos mucho menores a 28,4° y 56,1°, producidos por los planos (1 1 1) y (3 1 1), respectivamente. Para cuantificar el grado de orientación preferencial de las películas, se calculó el factor de orientación en estas tres direcciones, definido según la fórmula<sup>(9)</sup>:

$$\alpha_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{P-hkl}}{\sum I_{hkl}/I_{P-hkl}} \cdot 100\%$$

donde  $I_{hkl}$  es la intensidad medida para la muestra en la dirección (h k l), e  $I_{P-hkl}$  es la intensidad del pico de difracción del silicio en polvo tomado como referencia. Este factor corresponde a la fracción volumétrica de granos cristalinos con la orientación indicada.



**Figura 5.** Espectro de difracción de rayos X de una película depositada a 772 °C.



**Figura 6.** Factor de orientación en función de la temperatura de deposición.

En la fig. 6 se comparan los valores obtenidos para el factor de orientación en función de la temperatura de deposición. De la observación del gráfico surge que el  $\alpha_{220}$  se incrementa con la temperatura, llegándose a un máximo para una temperatura de sustrato superior a 800 °C. Por su parte, el  $\alpha_{111}$  y el  $\alpha_{311}$  aumentan para menores temperaturas. La orientación preferencial (2 2 0) se menciona en numerosos trabajos de crecimiento de silicio policristalino sobre diferentes sustratos<sup>(9-11)</sup>. Usualmente, esta orientación se asocia con el crecimiento columnar de granos, y con una baja actividad de recombinación en los bordes de grano. Por lo tanto, se la suele considerar beneficiosa para el funcionamiento de las celdas solares. Los valores del factor de orientación en dirección (2 2 0) obtenidos en nuestras películas son mayores que muchos reportados en otros trabajos de deposición a mayores temperaturas y sobre otros materiales<sup>(11-13)</sup>, mientras que, como se explica más arriba, la estructura columnar resultante es una característica común a esos trabajos y al nuestro. Esto da una idea de la aptitud del vidrio AF37 como sustrato, y sugiere que las temperaturas de deposición intermedias empleadas en estos experimentos no representan impedimento para obtener las estructuras adecuadas para producir celdas fotovoltaicas.

#### IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan por primera vez resultados de deposición de láminas delgadas de silicio policristalino por técnicas de APCVD sobre sustratos de vidrio. El precursor y el material utilizado como sustrato, ambos de bajo costo, demostraron ser adecuados para estos fines, ya que la reacción de deposición se produjo a temperaturas cómodamente inferiores a la temperatura de reblandecimiento del sustrato. Sobre este material, además, las películas depositadas fueron homogéneas y con buena adherencia al mismo, con una estructura columnar apropiada para la conducción eléctrica vertical, característica de las celdas fotovoltaicas. Una marcada orientación preferencial (2 2 0) implica una baja densidad de defectos intragrano y es otro indicador de la buena calidad de las películas.

Bajo las condiciones de deposición de estos experimentos se obtuvieron espesores adecuados para aplicaciones en celdas fotovoltaicas, y velocidades de deposición aptas para procesos industriales. Sin embargo, el tamaño de grano de las películas depositadas es pequeño, y se sabe que las eficiencias de conversión de las celdas fotovoltaicas de pc-Si dependen del tamaño de grano, a mayor tamaño mayor eficiencia, pudiendo superar el 19%<sup>(14)</sup>. Por esto se plantea como próximo objetivo obtener películas con mayor tamaño de grano, lo que permitirá optimizar los parámetros de transporte de éstas.

Los resultados preliminares aquí presentados permiten vislumbrar la factibilidad de depositar, en forma directa, celdas solares de silicio policristalino sobre vidrio a temperaturas relativamente bajas; en lugar de las altas temperaturas que requieren sustratos cerámicos, mayor gasto energético, mayor inversión en reactores, etc.

#### Referencias

- 1 - L. Carnel, I. Gordon, D. Van Gestel, G. Beaucarne, J. Poortmans, *Thin Solid Films* **516**, 6839 (2008).
- 2 - G. Beaucarne, *Advances in Optoelectronics*, 36970 (2007).
- 3 - L. Carnel, I. Gordon, D. Van Gestel, G. Beaucarne, J. Poortmans, A. Stesmans, *Journal of Applied Physics* **100**, 063702 (2006).
- 4 - E. Budianu, M. Purica, E. Manea, E. Rusu, R. Gavrilă, M. Danila, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **72**, 223 (2002).
- 5 - A. Eyer, F. Haas, T. Kieliba, D. Obwald, S. Reber, W. Zimmermann, W. Warta, *Journal of Crystal Growth* **225**, 340 (2001).
- 6 - G. Beaucarne, S. Bourdais, A. Slaoui, J. Poortmans, *Appl. Phys. A* **79**, 469 (2004).
- 7 - Hoja técnica del vidrio AF37, SCHOTT Displayglass Jena GmbH (2004).
- 8 - G. del Coso, J. C. Zamorano, C. del Cañizo, J. F. Lelievre, J. Hofstetter, A. Luque, *Proceedings of the 2009 Spanish Conference on Electron Devices*, 360, (2009).
- 9 - D. Angermeier, R. Monna, S. Bourdais, A. Slaoui, J. C. Muller, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **6**, 219 (1998).
- 10 - S. Bourdais, G. Beaucarne, J. Poortmans, A. Slaoui, *Physica B* **273-274**, 544 (1999).
- 11 - A. Slaoui, R. Monna, D. Angermeier, S. Bourdais, J.C. Muller, *26th PVSC*, 627 (1997).
- 12 - D. Angermeier, R. Monna, A. Slaoui, J.C. Muller, *Journal of Crystal Growth* **191**, 386 (1998).
- 13 - A. Focsa, I. Gordon, J. M. Auger, A. Slaoui, G. Beaucarne, J. Poortmans, C. Maurice, *Renewable Energy* **33**, 267 (2008).
- 14 - A. M. Barnett, J. A. Rand, R. B. Hall, J. C. Bisailon, E. J. DelleDonne, B. W. Feyock, D. H. Ford, A. E. Ingram, M. G. Mauk, J. P. Yasko, P.E. Sims, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **66**, 45 (2001).