



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Deposición y análisis del crecimiento de películas delgadas de silicio fabricado por PECVD

Juan Gabriel Martínez Alméciga

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2012

Deposición y análisis del crecimiento de películas delgadas de silicio fabricado por PECVD

Juan Gabriel Martínez Alméciga

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias – Física

Director:
Doctor Anderson Dussán Cuenca

Grupo de Investigación:
Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2012

*A Dios, por ser mi luz y camino.
A mis padres Rosario y Gabriel,
y a mis hermanos Viviana, Wilder y Cielo,
por su amor, comprensión y fortaleza.*

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento al grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, en especial a su líder, el Doctor Anderson Dussán Cuenca por dirigir y permitirme realizar el trabajo de grado al interior del grupo. Su tiempo, todos sus aportes y explicaciones fueron fundamentales para la consecución de este trabajo. Igualmente, agradezco al laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá, por el servicio y asesoría brindada al realizar las diferentes medidas del material objeto de este estudio.

A a mi familia, por su apoyo incondicional, paciencia y sacrificio durante todo este tiempo. A Ángela, Diana, Manuel y Alejandro por su amistad, ánimo y tiempo compartido a lo largo de todos estos años. A David, Natalia, Angélica y Arturo, por su ayuda y aportes en las diferentes etapas de la maestría.

Agradezco a todos y cada uno de los profesores, amigos y compañeros que de una u otra forma aportaron a esta empresa.

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de películas delgadas de silicio microcristalino hidrogenado ($\mu\text{c-Si:H}$) con diferentes concentraciones de boro. Las muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ fueron depositadas sobre un substrato de vidrio Corning 7059 mediante la técnica de Deposición Química en fase de Vapor Activada por Plasma (PECVD), en una mezcla de 94 % de hidrógeno (H_2) y 6 % de silano (SiH_4) y como gas dopante se utilizó diborano (B_4H_6) en el rango de 0 ppm a 75 ppm. Las constantes ópticas y el espesor del material fueron calculados a partir de los espectros de transmisión en el rango UV-Vis-IR cercano, usando el método de Swanepoel. El carácter microcristalino de las películas se identificó por medio de difracción de rayos X. Un análisis de la formación de los granos en la superficie de las muestras fue realizado a través de medidas de SEM y AFM. La evidencia de un crecimiento columnar de los granos cristalinos inmersos en una matriz de silicio amorfo fue obtenida por medidas realizadas con TEM.

Palabras clave: Silicio microcristalino hidrogenado, silano, PECVD, crecimiento columnar, SEM, TEM, AFM.

Abstract

In this work we are present a study of optical, structural and morphological properties of boron-doped hydrogenated microcrystalline silicon thin films ($\mu\text{c-Si:H}$). The $\mu\text{c-Si:H}$ samples were deposited on Corning 7059 glass substrate by Plasma – Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), in a mixture of 94 % hydrogen (H_2) and 6 % silane (SiH_4). Diborane (B_2H_6) was used as dopant gas in the range of 0 ppm to 75 ppm. The optical constants and thickness of the material were calculated from transmission spectrum in UV-Vis-NIR using the Swanepoel method. Micro-crystallinity of the samples was determined by X-ray diffraction. An analysis of the formation of grains on the surface of the samples was performed by SEM and AFM measurements. The evidence of a columnar growth of crystallines grains embedded in a matrix of amorphous silicon was obtained by TEM measurements.

Keywords: Hydrogenated microcrystalline silicon, silane, PECVD, columnar growth, SEM, TEM, AFM.

Contenido

Agradecimientos	VII
Resumen	VIII
Lista de Figuras	XII
Lista de Tablas	XIII
1. Introducción	1
1.1. Aspectos generales	1
2. Generalidades del silicio	3
2.1. El silicio y sus propiedades	3
2.1.1. Técnicas de crecimiento	4
2.2. Silicio microcristalino hidrogenado ($\mu\text{-Si:H}$)	6
2.2.1. Deposición del $\mu\text{-Si:H}$	6
2.2.2. Microestructura del $\mu\text{-Si:H}$ y su dependencia de las condiciones de deposición	7
2.2.3. Propiedades y aplicaciones del silicio microcristalino	10
3. Detalles experimentales	12
3.1. Introducción	12
3.2. Deposición Química en Fase de Vapor Activada por Plasma (PECVD)	13
3.2.1. PECVD asistido por RF	14
3.3. Técnicas de caracterización	15
3.3.1. Difracción de rayos X	15
3.3.2. Microscopía	19
3.3.3. Propiedades ópticas	26
4. Resultados y discusión	29
4.1. Propiedades ópticas	29
4.1.1. Espesor y constantes ópticas	29
4.2. Difracción de rayos X	35
4.3. Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica	38

4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión – Modelo de crecimiento	41
5. Conclusiones	48
6. Perspectivas	50
A. Anexo: Preparación de la muestra para observación con TEM	51
B. Anexo: Publicación generada a partir de este trabajo	54
Bibliografía	59

Lista de Figuras

2.1.	Estructura de Diamante. La constante de red a es 5.43095 Å.	3
2.2.	Representación esquemática del método de Czochralski [13].	5
3.1.	Diagrama esquemático del proceso de deposición de películas por medio de la técnica PECVD [34].	13
3.2.	Esquema de un sistema PECVD asistido por RF [24].	15
3.3.	Esquema de un tubo de rayos X [36].	17
3.4.	Esquema de un difractor de rayos X [36].	18
3.5.	Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido SEM.	20
3.6.	Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión TEM [39].	22
3.7.	Esquema del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica AFM [43].	24
3.8.	Régimen de fuerzas (fuerza contra distancia de separación entre la sonda y la superficie), bajo el cual el AFM opera para producir las imágenes [42].	25
3.9.	Espectro de transmisión óptica de una muestra de $\mu\text{-Si:H}$ dopada con boro a una concentración de 50 ppm, sobre un sustrato de vidrio.	27
3.10.	Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de absorción óptica (a) de un sólo haz, (b) de doble haz [48].	28
4.1.	Espectros de transmisión obtenidos para tres muestras de $\mu\text{-Si:H}$ con diferentes concentraciones de boro. (a) $\mu\text{-Si:H}$ 0 ppm (intrínseca). (b) $\mu\text{-Si:H}$ (B) 50 ppm. (c) $\mu\text{-Si:H}$ (B) 75 ppm. (d) Posición de los primeros picos de interferencia para las tres muestras.	30
4.2.	Comparación de los índices de refracción para las tres muestras de $\mu\text{-Si:H}$ en estudio.	32
4.3.	Coefficiente de absorción en función de la energía del fotón para las muestras del $\mu\text{-Si:H}$ con concentraciones de 0, 50 y 75 ppm. En el recuadro de la figura se presenta un gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$	33
4.4.	Espectro de transmisión experimental (Exp.) y calculado (Cal.) para las muestras de (a) $\mu\text{-Si:H}$ 0 ppm, (b) $\mu\text{-Si:H}$ (B) 50 ppm y (c) $\mu\text{-Si:H}$ (B) 75 ppm.	35
4.5.	Datos de difracción de rayos X para muestras de silicio microcristalino $\mu\text{-Si:H}$ dopadas con diferentes concentraciones de boro.	36

4.6.	Variación de la intensidad y ancho del pico de difracción en el plano (220) debido a la concentración de boro.	37
4.7.	Imagen de SEM para la muestra de $\mu\text{c-Si:H}$ 0 ppm.	38
4.8.	Imagen de SEM de la sección transversal de una muestra de $\mu\text{c-Si:H}$ 0 ppm. En el recuadro se ha aumentado la región circular indicando una forma alargada de los granos cristalinos [57].	39
4.9.	Imágenes de AFM de una región de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ para cada una de las muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ con diferentes concentraciones de boro (a) $\mu\text{c-Si:H}$ 0 ppm, (b) $\mu\text{c-Si:H}$ (B) 50 ppm y (c) $\mu\text{c-Si:H}$ (B) 75 ppm [26].	40
4.10.	Micrografía TEM de sección transversal para la muestra de $\mu\text{c-Si:H}$ (50 ppm) evidenciando el crecimiento columnar de los granos microcristalinos.	41
4.11.	Micrografía TEM para la muestra de $\mu\text{c-Si:H}$ (0 ppm) mostrando el crecimiento de los granos microcristalinos.	42
4.12.	Diagrama esquemático de la variación de la microestructura del $\mu\text{c-Si:H}$ en función de la dilución del H_2 en el SiH_4 [20].	43
4.13.	Diagrama esquemático de la disociación del SiH_4/H_2 en especies químicas en el plasma durante la deposición del $\mu\text{c-Si:H}$ [32].	44
4.14.	Esquema interacción radicales libres SiH_3 , SiH_2 , SiH , Si en la superficie durante el proceso de deposición del $\mu\text{c-Si:H}$	44
4.15.	Esquema (a) complejo enlace boro – hidrógeno, (b) complejo boro – hidrógeno – silicio.	45
4.16.	Diagrama esquemático indicando la saturación de enlaces sueltos por H.	46
A.1.	Instrumentos utilizados para la preparación de la muestra. (a) Cortador ultrasónico, (b) sierra de disco de diamante, (c) pulidora cóncava, (d) sistema de pulido iónico [62, 63].	51
A.2.	Proceso de preparación de la muestra para ser observada mediante TEM [64].	52

Lista de Tablas

2.1.	Algunas propiedades físicas del silicio a temperatura ambiente (300 K) [10].	4
4.1.	Espesor d , índice de refracción del sustrato s y coeficientes n_∞ , a y b de la aproximación de Cauchy para el índice de refracción de las muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ dopadas con boro.	31
4.2.	Tamaño promedio de los cristales para diferentes muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ dopadas con boro calculados a partir de la fórmula de Scherrer.	38

1. Introducción

El desarrollo de las técnicas de preparación de materiales y el refinamiento de los instrumentos de medida productos del avance de la ciencia y la tecnología, como el propio quehacer científico, han permitido encontrar nuevos materiales que con el suficiente estudio y entendimiento de sus propiedades, pueden llegar a tener aplicaciones en dispositivos que permitan mejorar la calidad de vida de muchas personas, el aprovechamiento eficiente de los recursos naturales y la generación de nuevo conocimiento.

En los últimos años el interés en las películas delgadas de silicio microcristalino ($\mu\text{-Si:H}$) ha aumentado debido al proceso y bajo costo de fabricación, propiedades eléctricas, abundancia natural, seguridad ambiental, posibilidad de utilizar un variado rango de sustratos, aplicabilidad en dispositivos optoelectrónicos y en la generación de energía fotovoltaica, redundando en la fabricación de celdas solares de bajo costo [1]. Sin embargo, se aúnan esfuerzos en encontrar modelos que suministren el entendimiento de cómo es el proceso de crecimiento, estructura resultante, transporte electrónico, el cual conllevaría a una mejor comprensión de los procesos de desempeño en celdas solares [2] y en general, de las potenciales aplicaciones del $\mu\text{-Si:H}$.

Este trabajo se centra fundamentalmente en describir y explicar la topografía y morfología superficial del $\mu\text{-Si:H}$ y su dependencia con los parámetros y técnica de deposición. Específicamente, se enfoca en el estudio del crecimiento, los procesos de nucleación y la correlación de estos con algunas de sus propiedades optoelectrónicas.

1.1. Aspectos generales

En 1968 los investigadores Stan Veprek y V. Marecek del Instituto de Física de la Academia de Ciencias de la República Checa [3] depositaron por primera vez silicio nanocristalino, por medio de una técnica de baja temperatura asistida por plasma, similar al actual método PECVD (Deposición Química en Fase de Vapor Activada por Plasma) usando gas silano como precursor. Para el año 1979 se logra fabricar silicio microcristalino utilizando la técnica PECVD y S. Usui y M. Kikuchi del Centro de Investigación de la Corporación Sony señalaron la posibilidad de dopaje de las películas de silicio microcristalino [4]. Sin embargo, pensar en aplicaciones a corto plazo de las primeras capas de $\mu\text{-Si:H}$ en algunos dispositivos, en especial, como capa intrínseca principal de fotoconversión en celdas solares, era inviable debido a su alta densidad de defectos y al carácter

tipo *n* que presentaban aún sin ser dopadas intencionalmente. Investigaciones posteriores por parte del grupo de J. Meier *et al.* de la Universidad de Neuchâtel en Suiza, reportaron en 1996 la fabricación de celdas solares de película delgada de silicio completamente microcristalino tipo *p-i-n* y con una eficiencia del 7.7% [5].

Desde la fabricación de la primera capa de silicio microcristalino la preocupación de los investigadores ha estado centrada en el desarrollo de técnicas que permitan un incremento en la tasa de deposición (con valores típicos entre 1 Å/s y 10 Å/s) y el control de la fracción cristalina a partir de la concentración de gas silano. La importancia de este hecho se evidencia en varios trabajos, entre estos, el del grupo de P. Torres *et al.* [6] del Instituto para la Microtecnología (IMT). Allí se reporta cómo la variación de la concentración de silano en el proceso de deposición hace que se genere una zona de transición entre el silicio microcristalino ($\mu\text{-Si:H}$) y silicio amorfo (*a-Si*) importante a la hora de fabricar celdas solares.

Por otra parte, el grupo de U. S. Graf *et al.* compararon las tasas de deposición de $\mu\text{-Si:H}$ [7] fabricando películas por medio del método PECVD con regímenes de plasma en radio frecuencia (RF-PECVD) en altas presiones y plasma de muy alta frecuencia VHF-PECVD (en un régimen de agotamiento en altas presiones), así como también en VHF-GD PECVD (Descarga luminiscente de muy alta frecuencia) encontrando altas tasas de deposición (~ 25 Å/s) [7].

A grandes rasgos, las películas delgadas que son depositadas a bajas temperaturas, utilizando como materia prima gas silano (SiH_4) o gas silano diluido en hidrógeno (H_2) por técnicas de Deposición Química en Fase de Vapor Activada por Plasma (PECVD), son comúnmente conocidas como películas de silicio microcristalino ($\mu\text{-Si:H}$) o nanocristalino (*nc-Si*) [8]. De acuerdo con las condiciones de fabricación las películas de $\mu\text{-Si:H}$ se conforman de silicio amorfo y cristalino. La fracción cristalina puede llegar a ser bastante representativa (ver sección 2.2), con granos columnares o conglomerados de pequeños cristalitas con tamaños nanométricos incrustados en una matriz de silicio amorfo [9].

Este trabajo se desarrolla a través de seis capítulos. En el Capítulo 2 se referencian las principales propiedades del silicio, el proceso de fabricación industrial por el método de Czochralski, y las características del silicio microcristalino hidrogenado ($\mu\text{-Si:H}$). Enseguida, en el Capítulo 3 se mencionan el método de deposición de las películas delgadas de $\mu\text{-Si:H}$ y las diferentes técnicas empleadas para la caracterización del material (SEM, TEM y AFM). En el Capítulo 4, se reportan los resultados obtenidos a lo largo del proceso y se hace la discusión correspondiente. Por último, en los Capítulos 5 y 6 se presentan las conclusiones obtenidas en la realización del trabajo y las perspectivas que se han generado y que son indudablemente un camino para seguir avanzando en esta línea.

10^{11} cm^{-3} y es considerado como el elemento sólido producido con más pureza. El cristal de silicio con este bajo grado de contaminación se denomina intrínseco. Para diversas aplicaciones es necesario aumentar la concentración de impurezas o dopar el material. Esto se logra agregando al material elementos del grupo III para así obtener el conocido silicio tipo *p* (cuyos portadores mayoritarios son los huecos) o dopar con elementos del grupo V para producir silicio tipo *n* (donde sus portadores mayoritarios corresponden a los electrones) [11]. Como resultado de lo anterior, se obtienen cambios en algunas de sus propiedades físicas de acuerdo con la aplicación deseada.

El silicio no solo está en forma cristalina, puede presentarse como un sólido monocristalino o ser completamente amorfo pasando por muchos casos intermedios tales como: policristalino, microcristalino, nanocristalino y polimórfico. Tanto el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), y en los últimos años el silicio microcristalino hidrogenado han sido objeto de estudio por sus diversas aplicaciones, especialmente, en celdas solares fotovoltaicas (PV) [12].

Tabla 2.1. Algunas propiedades físicas del silicio a temperatura ambiente (300 K) [10].

Propiedad		Unidades	Símbolo
Número atómico	14		
Peso atómico	28.086	g/g-mol	M
Densidad	2.328	g cm^{-3}	ρ
Densidad atómica	5.0×10^{22}	Átomos cm^{-3}	N_0
Estructura cristalina	Diamante		
Átomos por celda unitaria	8		
Constante de red	5.43095	Å	<i>a</i>
Distancia entre dos átomos vecinos	2.35	Å	
Gap de energía	1.12	eV	E_g
Conductividad Térmica	148	$\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$	<i>k</i>
Resistividad intrínseca	2.3×10^5	$\Omega \cdot \text{cm}$	
Temperatura de fundido	1413	°C	T_m

2.1.1. Técnicas de crecimiento

Las técnicas para crecer cristales de materiales semiconductores son diversas, y de acuerdo con el proceso involucrado se clasifican en técnicas de crecimiento a partir de fundido, vapor y solución. A nivel industrial, las técnicas de fundido son las más utilizadas por sus mayores tasas de crecimiento en comparación con las dos restantes. Los métodos a partir de vapor y de solución se limitan, en general, a compuestos de materiales semiconductores que difícilmente se pueden obtener por métodos de fundido [13]. Para el crecimiento de monocristales de Silicio, uno de los

métodos utilizados más conocidos es el de Czochralski, clasificado como técnica de crecimiento a partir de fundido.

2.1.1.1. Método de Czochralski

El científico polaco Jan Czochralski descubrió en 1916, gracias a un accidente afortunado, un método que ahora se conoce como técnica Czochralski (CZ), mientras estudiaba la cristalización de metales. Esencialmente, él hundió por descuido su pluma en un crisol que contenía un metal fundido, cuando la retrajo, advirtió que un delgado hilo de metal pendía de la punta de la pluma. De esta manera descubrió la técnica de cristalización por halado sobre una superficie de un metal fundido.

En el método CZ una semilla monocristalina con una orientación adecuada, sujeta a una varilla, se sumerge en un crisol que contiene material fundido a ser crecido (el material del crisol no debe reaccionar con el fundido). Antes de ser insertada la semilla, el material en el crisol se ha mantenido por algún tiempo a una temperatura mayor que la de su punto de fundición. La temperatura se baja ligeramente del punto de solidificación, hasta que se empiecen a formar cristales sobre la superficie. Sumergida la semilla, se retira lentamente a razón de 1 mm/min aproximadamente [14].

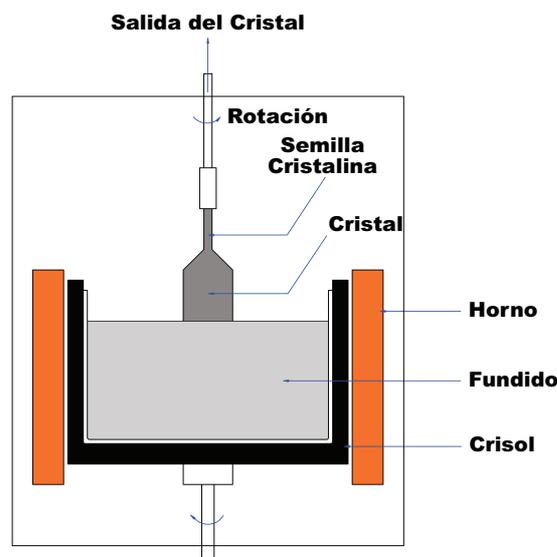


Figura 2.2. Representación esquemática del método de Czochralski [13].

La semilla como el crisol se mantienen en rotación; el movimiento de la semilla garantiza una simetría térmica y revolver el fundido, y la rotación del crisol, lo estabiliza. Con este proceso se obtiene un cristal en forma de cilindro. El diámetro del cilindro se determina a partir del adecuado control de la temperatura del fundido y de la tasa de extracción de la varilla con la semilla. Una representación esquemática del método se puede ver en la Figura 2.2.

El método de Czochralski presenta ventajas importantes, tales como, una alta tasa de crecimiento, posibilidad de crecer cristales de muchas orientaciones y de gran diámetro, entre otras. Sin embargo, el equipo necesario es costoso por el diseño y construcción de los motores, mecanismo de rotación y extracción del cristal [15].

2.2. Silicio microcristalino hidrogenado ($\mu\text{c-Si:H}$)

El silicio microcristalino hidrogenado ($\mu\text{c-Si:H}$) es una de las formas en la que se puede presentar el silicio. Está constituido por una fase cristalina, fronteras de grano y una fase amorfa. La fase cristalina se compone de una gran cantidad de granos, con tamaños nanométricos determinables por técnicas como difracción de rayos X, y la fase amorfa caracterizada por un ordenamiento sólo a escala atómica o molecular, que a diferencia de la estructura en la fase cristalina, no es identificable por patrones de difracción de rayos X [16]. Generalmente, el $\mu\text{c-Si:H}$ se obtiene depositando capas de material de silicio a temperaturas que no sobrepasan los 400 °C (bajas temperaturas) sobre variados sustratos, mediante diferentes métodos de deposición [8].

La fabricación de las primeras capas de silicio microcristalino son atribuidas a S. Veprek y V. Marecek [8, 17], cuando en 1968 depositaron sobre sustratos de vidrio, material de silicio microcristalino utilizando un plasma de hidrógeno y un método de transporte químico a 600 °C. Posteriormente, entre los años 1979 – 1980 se introdujo el método de Deposición Química en Fase de Vapor Activada por Plasma (PECVD por sus siglas en inglés, sección 3.2) utilizando como precursor un gas conocido como silano (SiH_4) diluido en hidrógeno (H_2), al igual que en las primeras capas fabricadas en 1968 [8]. La posibilidad de dopaje de las películas de $\mu\text{c-Si:H}$ fue mostrada por los investigadores S. Usui y M. Kikuchi en 1979. Este hecho fomentó el interés de diferentes grupos de investigación en la producción de películas delgadas de silicio microcristalino y en la optimización de los métodos utilizados para su deposición [17].

2.2.1. Deposición del $\mu\text{c-Si:H}$

La técnica comúnmente utilizada para depositar las películas delgadas de $\mu\text{c-Si:H}$ se conoce como Deposición Química en Fase de Vapor Activada por Plasma (PECVD, sección 3.2), la cual permite incorporar hidrógeno en el material beneficiando la disminución de defectos electrónicos al enlazarse con los electrones de valencia desapareados del silicio [17]. En esta técnica se cuenta con una cámara de reacción o reactor en la que, después de realizarle vacío, se lleva un gas

que contiene silicio, usualmente silano (SiH_4), diluido en hidrógeno (H_2) y por medio de un campo eléctrico establecido entre dos placas paralelas, usando voltaje dc o un voltaje en el dominio de la radio frecuencia (de 13.65 MHz a 200 MHz), se produce y mantiene una descarga eléctrica. Esta descarga da lugar a reacciones primarias que involucran la disociación e ionización de las moléculas de SiH_4 por medio de colisiones con electrones altamente energéticos y a reacciones secundarias entre moléculas y iones o radicales. Posteriormente, especies neutras reactivas difunden hacia el sustrato y la película en crecimiento es bombardeada por iones positivos generando una serie de reacciones de superficie, hasta que finalmente se alcanza la relajación de la matriz de silicio [17].

2.2.2. Microestructura del $\mu\text{-Si:H}$ y su dependencia de las condiciones de deposición

2.2.2.1. Microestructura

El silicio microcristalino está constituido por pequeños cristales con tamaños entre los 10 nm y 20 nm [8] empaquetados en un conglomerado e inmersos en una matriz de silicio amorfo. Comúnmente se hace referencia con el término grano al conglomerado (región microcristalina) conformado por los pequeños cristales o subgranos [2]. Dado el tamaño de los subgranos, el $\mu\text{-Si:H}$ también es conocido como silicio nanocristalino, mientras que el término microcristalino es apropiado para indicar las dimensiones micrométricas de los conglomerados [8]. Observaciones realizadas evidencian que los conglomerados de las películas depositadas presentan una forma columnar y en el espacio entre estos se encuentra silicio amorfo o vacíos [18].

Cerca a la interfaz entre la película de material de silicio y el sustrato se encuentra una zona amorfa seguida de centros de nucleación donde se inicia un crecimiento cristalino. A medida que el proceso tiene lugar, los diámetros de los conglomerados aumentan y se da paso, en una primera etapa, a la formación de granos cristalinos cónicos con ángulos de apertura que varían entre 15° y 20° [8, 19]. El ensanchamiento se da hasta alcanzar un umbral de coalescencia, y en seguida, el grano adquiere una estructura columnar con fronteras definidas entre grano y grano. El proceso de crecimiento de las capas de $\mu\text{-Si:H}$ es sensible al material y naturaleza química del sustrato, presentando por ejemplo, una mayor cristalinidad si se crecen sobre capas microcristalinas a diferencia de si el crecimiento se hace sobre vidrio [20].

La fracción cristalina X_c de las películas depositadas mediante PECVD se ve favorecida en mayor o menor proporción dependiendo de la variación de la concentración de gas silano en el hidrógeno. Si en el reactor se utiliza un plasma que contiene silano puro, las capas que se obtienen son de material completamente amorfo. Sin embargo, con las condiciones adecuadas de deposición, el porcentaje de la fracción cristalina X_c puede llegar a ser hasta del 80% - 90% [9]. Una baja concentración de silano ($\sim 2\%$) produce un alto crecimiento cristalino, caracterizado por largas colum-

nas de material de silicio separadas por fracturas, mientras que un aumento en la concentración ($\sim 10\%$) genera películas amorfas. Como consecuencia de lo anterior, a medida que se varía gradualmente la concentración de silano en el plasma se llega a un umbral de concentración a partir del cual se induce una transición de $\mu\text{-Si:H}$ a silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) [20]. Estudios realizados [21] en muestras preparadas para TEM (Microscopio Electrónico de Transmisión) en sección transversal X-TEM de películas delgadas de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por PECVD a muy bajas temperaturas, con crecimiento predominantemente amorfo, revelan que la fase amorfa de estas películas crece en una estructura columnar. Además, allí en la matriz amorfa se hallan pequeños cristallitos embebidos [18].

Sin embargo, el desempeño óptimo de las películas $\mu\text{-Si:H}$ para aplicaciones en celdas solares y transistores de película delgada se da cuando la concentración de silano genera la región de transición entre material microcristalino y amorfo, con una fracción cristalina X_c alrededor del 60% [22]. Esta región de transición es susceptible a los parámetros de deposición, tales como, la frecuencia de excitación, presión de inyección del plasma y temperatura del sustrato [20, 23].

Otros parámetros de deposición como la densidad de potencia del plasma y la presión en la cámara cuando se utiliza la técnica PECVD modifican la cristalinidad del material. Si la densidad de potencia se incrementa, la cristalinidad de las películas aumenta; caso contrario sucede con la presión, si ésta aumenta la cristalinidad disminuye. Con el aumento de la densidad de potencia se incrementa la densidad de radicales responsables del crecimiento de las películas, junto con los átomos neutros y especies iónicas. A su vez se aumenta el bombardeo iónico sobre la superficie en crecimiento [24] y por lo tanto, se realza su temperatura, beneficiando el crecimiento cristalino en la matriz de silicio amorfo. Sin embargo, un exceso en la densidad de potencia acrecenta el bombardeo iónico originando un efecto adverso, produciendo defectos que hacen decrecer la cristalinidad del material [25].

2.2.2.2. Tasas de deposición

Los parámetros de deposición tales como, concentración de silano, potencia de descarga y frecuencia de excitación del plasma, afectan considerablemente las tasas de crecimiento de las películas de $\mu\text{-Si:H}$. Una muestra de lo mencionado anteriormente, son los resultados del trabajo del investigador O. Vetterl *et al.* [18]; a una potencia dada de descarga del plasma, la tasa de deposición incrementa con la concentración de silano. El aumento en la potencia, además de generar una mayor tasa de deposición, hace que la región de transición entre el crecimiento microcristalino y el amorfo se desplace hacia altas concentraciones de silano.

Adicionalmente, a medida que se incrementa la frecuencia de excitación del plasma a altos valores, la tasa de deposición de $\mu\text{-Si:H}$ aumenta como lo señala el grupo de investigación de A. V. Shah *et al.* [20]. En su publicación reportan que han depositado capas de $\mu\text{-Si:H}$ a tasas de 4 Å/s y

5 Å/s cuando trabajan con frecuencias entre 80 MHz y 100 MHz, muy por encima de la frecuencia estándar de 13.56 MHz. Sin embargo, la dificultad de utilizar altas frecuencias radica en que no se obtiene una deposición uniforme para grandes superficies. Por otra parte, el aumento de la frecuencia de excitación del plasma no solo representa una mayor tasa de deposición sino que también afecta el tamaño de los granos cristalinos. A medida que la frecuencia de excitación se aumenta el diámetro del grano se hace mucho mayor [18, 20].

2.2.2.3. Efecto del hidrógeno

Como se mencionó anteriormente, la concentración de silano (SiH_4) en el hidrógeno (H_2) modifica la fracción cristalina de las películas. Una alta dilución de hidrógeno estimula la aparición de una estructura con grandes columnas separadas por fracturas y disminuye las tasas de deposición. Si la dilución es baja, la cristalinidad del material se reduce. No obstante, en este último caso, el material se ve muy poco afectado por el efecto conocido como post-oxidación, debido a la contaminación por oxígeno cuando las capas son expuestas al aire; a diferencia de si posee una estructura columnar con gran densidad de fronteras de grano, donde el oxígeno se puede alojar y causar que el nivel de Fermi E_f se corra hacia el borde de la banda de conducción haciendo que las propiedades eléctricas de la película se vean afectadas a medida que transcurre el tiempo [20]. Además, el hidrógeno es esencial en la pasivación de enlaces colgantes presentes en las fronteras de grano y en el material amorfo de las películas; mejorando el transporte electrónico que podría ser obstruido si las fronteras de grano no estuvieran adecuadamente pasivadas [20]. El efecto de pasivación es visto como una capa que cubre la superficie de los granos. Esta capa es producto de las reacciones entre el silicio e hidrógeno en la dilución del silano y el oxígeno durante el crecimiento cristalino.

2.2.2.4. Dopaje

Las capas de silicio microcristalino presentan un carácter tipo n por naturaleza. Si a éstas se les agrega por ejemplo fosfina (PH_3), se refuerza su carácter tipo n . De esta forma, se induce un corrimiento del nivel de Fermi hacia el borde de la banda de conducción. Si se agrega diborano (B_2H_6), se obtienen películas tipo p , pero esta vez se corre el nivel de Fermi hacia el borde de la banda de valencia [20]. En algunos casos se puede simplemente compensar las películas para que adquieran un carácter intrínseco.

El nivel de dopado de una película de $\mu\text{-Si:H}$ induce cambios en sus propiedades físicas como lo corrobora el investigador A. Dussán *et al.* [26]. En muestras de $\mu\text{-Si:H}$ depositadas por PECVD a una temperatura de 160 °C, sobre un sustrato de vidrio y dopadas con boro, variando la concentración de 12.5 ppm a 100 ppm (partes por millón), encontraron por medio espectroscopia Raman, que la fracción cristalina de las películas aumenta a medida que se incrementa la concentración de Boro de 12.5 ppm a 75 ppm corriendo la región de transición entre material cristalino y amorfo. Por otra parte, a 100 ppm de concentración observaron que la cristalinidad disminuye, atribuyendo este hecho a que un alto dopaje representa un aumento de la fase amorfa. Otro aspecto impor-

tante revelado por el estudio es que se logra un mayor tamaño del grano con el aumento en la concentración de boro en la película.

2.2.3. Propiedades y aplicaciones del silicio microcristalino

Las películas delgadas de $\mu\text{-Si:H}$ presentan una mayor estabilidad ante la exposición prolongada a la luz que las películas de silicio amorfo [27], es decir, que no muestran una pronunciada degradación inducida por la luz o efecto Staebler - Wronski a diferencia de las capas de silicio amorfo (a-Si:H) [9, 20]. No obstante, algunos estudios realizados sobre celdas solares con capas de material intrínseco depositadas cerca a la transición entre silicio microcristalino y amorfo, muestran una leve degradación al ser expuestas a la luz. Esto puede estar asociado a la fase amorfa contenida en estas capas de $\mu\text{-Si:H}$ [28, 29].

Por otra parte, al comparar la absorción del silicio microcristalino ($\mu\text{-Si:H}$) con el silicio amorfo (a-Si:H) y el silicio cristalino (c-Si) se encuentra que para longitudes de onda menores que 730 nm (o energías mayores que 1.7 eV) la absorción del $\mu\text{-Si:H}$ es más alta que la del c-Si. Mientras que para longitudes mayores que 730 nm el coeficiente de absorción del $\mu\text{-Si:H}$ coincide con el del c-Si pero muestra un mayor valor que el del a-Si:H. Lo anterior indica que el silicio $\mu\text{-Si:H}$ presenta una ventaja sobre el a-Si:H y es la absorción de luz en el rango del infrarrojo [9, 18]. Otros estudios al respecto muestran [30] que para diferentes concentraciones de silano que favorecen una alta fracción cristalina, el espectro de absorción del $\mu\text{-Si:H}$ es similar al del c-Si particularmente para energías menores a 1.7 eV y a medida que la concentración de silano aumenta y la película tiende a ser amorfa, el espectro de absorción se acerca al del a-Si:H típico.

Las aplicaciones del $\mu\text{-Si:H}$ son diversas, sobresaliendo principalmente en la generación de energía fotovoltaica y en transistores de película delgada (TFT) utilizados, por ejemplo, en pantallas de cristal líquido (LCD). Debido a que los procesos de fabricación del $\mu\text{-Si:H}$ se dan a bajas temperaturas, es posible emplear sustratos de diferentes materiales, reduciendo los costos de producción de dispositivos de gran área y buena calidad.

En el campo de la generación de energía fotovoltaica, se ha reportado la fabricación de celdas solares tipo *p-i-n* de $\mu\text{-Si:H}$ con una eficiencia del 7.7%, mostrando una amplia respuesta en el infrarrojo y completamente estable a la exposición prolongada a la luz [31]. No obstante, las celdas tipo "*Micromorph tandem*" que son la combinación de una celda superior de a-Si:H y una celda inferior de $\mu\text{-Si:H}$ como capa absorbente para longitudes cercanas al infrarrojo, muestran una eficiencia estable en el laboratorio entre el 10% y el 12% [20, 31], convirtiéndose en una opción prometedora. Sin embargo, para lograr una relación de bajo costo/alta eficiencia con este tipo de celdas, es importante incrementar las tasas de deposición de las películas de $\mu\text{-Si:H}$, con objeto de alcanzar mayores espesores y así obtener la absorción necesaria, debido a que éste material presenta un *gap* de energía indirecto ($\approx 1,1$ eV) y el coeficiente de absorción en el rango visible del

espectro solar es bajo comparado con el del a-Si:H [20]. Adicionalmente, se requiere controlar los efectos de fotodegradación que presenta el a-Si:H (efecto Staebler - Wronski), de lo contrario, la eficiencia de conversión de las celdas solares fabricadas con este tipo de material se vería reducida después de ser expuestas a la luz por algún tiempo [16, 32].

3. Detalles experimentales

En este capítulo se expone, dentro de los métodos de preparación de películas delgadas de silicio microcristalino, la Deposición Química en Fase de Vapor Activada por Plasma (PECVD) y las técnicas utilizadas para caracterizar óptica, estructural y morfológicamente las películas delgadas de silicio microcristalino $\mu\text{-Si:H}$.

3.1. Introducción

La Deposición Química en Fase de Vapor Asistida o Activada por Plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* o PECVD) es una técnica para depositar películas delgadas, alternativa a los métodos comunes de Deposición Química en Fase de Vapor o CVD que necesitan altas temperaturas para generar la reacción de compuestos en forma de gas o vapor y así producir una capa sólida.

En el método CVD la capa sólida depositada es producto de la reacción de uno o más compuestos y de la adsorción de reactantes en la superficie del sustrato. En este proceso las fuentes precursoras son evaporadas y llevadas a una cámara donde son activadas para producir los reactivos en fase gaseosa, o sobre la superficie del sustrato, que en la proporción adecuada, generarán el material esperado. Dentro de la cámara o reactor se ubica el sustrato sobre el cual se depositará el material. Los subproductos después de la reacción y los gases que no han reaccionado son evacuados por medio de un sistema de escape adecuado.

Existen diferentes maneras de activar los gases precursores en el método CVD para generar la reacción. Se distinguen, la activación térmica, por plasma y por radiación electromagnética, entre otras. Una de las marcadas desventajas de la activación térmica son las altas temperaturas utilizadas (por encima de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$), lo que limita el uso de diferentes sustratos y afecta procesos que requieran bajas temperaturas, tales como, etapas en la fabricación de circuitos integrados [33]. Conforme con lo anterior, el método CVD activado por Plasma (PECVD) se presenta como un candidato para vencer la mencionada dificultad, debido a que, su funcionamiento se da a bajas temperaturas ($< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) y con velocidades de deposición comparables a las de aquellas técnicas que requieren activación térmica [34].

El proceso de obtención de películas delgadas no termina con la deposición, se hace necesario caracterizar el material a fin de conocer sus propiedades ópticas, morfológicas, estructurales y

mecánicas, factores que afectan el comportamiento en posibles aplicaciones de las películas. Para lograr tal caracterización se emplean diferentes técnicas entre las que se cuentan la difracción de Rayos X y la Microscopía Electrónica.

3.2. Deposición Química en Fase de Vapor Activada por Plasma (PECVD)

En la técnica CVD asistida o activada por plasma PECVD, las especies gaseosas en la cámara de reacción son llevadas a estados de mayor energía mediante la aplicación de una descarga eléctrica. Lo anterior produce un gas de partículas que en promedio es neutro, conteniendo especies tanto cargadas (positiva y negativamente) como neutras, así como radicales atómicos. Este gas de partículas es conocido como plasma y comúnmente es generado a presiones bajas entre los 0.1 Torr y 10 Torr [34]. El campo eléctrico que produce la descarga suministra energía a los electrones que impactan y disocian las moléculas y átomos del plasma, permitiendo depositar a temperaturas menores que las de CVD y el uso de sustratos de materiales de bajo costo, tales como, vidrio, acero inoxidable y láminas de plástico flexibles [24].

El proceso de deposición de películas por medio de técnicas PECVD se puede describir a través de cinco pasos [24, 34] (Figura 3.1):

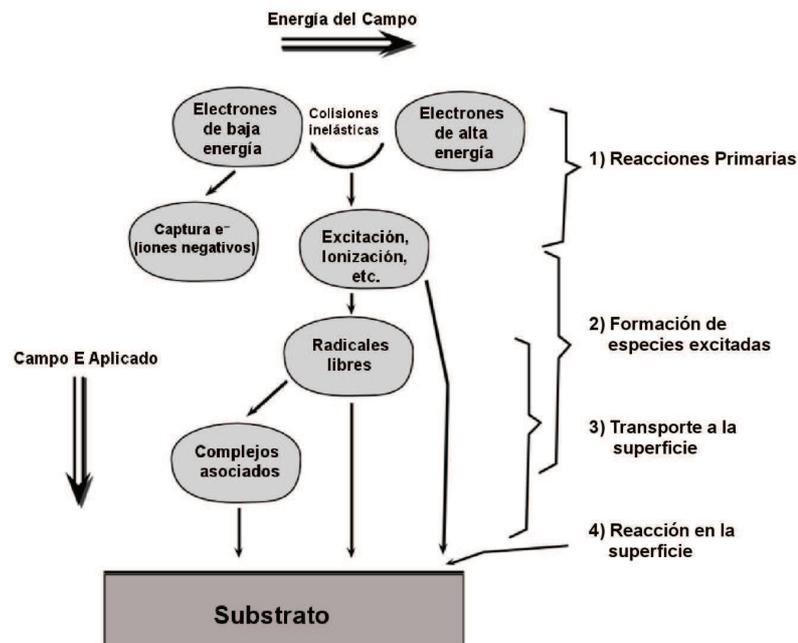


Figura 3.1. Diagrama esquemático del proceso de deposición de películas por medio de la técnica PECVD [34].

1. Reacciones primarias: Los electrones excitados descomponen los átomos y/o moléculas de los gases reactantes por medio de colisiones, generando nuevos electrones e iones (positivos como negativos).
2. En esta etapa se generan especies altamente excitadas como iones y/o radicales libres.
3. Reacciones secundarias y transporte a la superficie: Se presentan reacciones elásticas e inelásticas en el plasma entre moléculas, iones y radicales. Así mismo en esta etapa, hay un transporte de las especies reactivas a la superficie del sustrato desde el plasma. Los iones positivos bombardean la película en crecimiento y los iones negativos son atrapados en el plasma.
4. En la superficie del sustrato se dan fenómenos de absorción de las especies reactivas.
5. Interacción de los radicales con la superficie de la película en crecimiento ya sea por difusión o ligado químico. Además, de la desorción desde la superficie del sustrato de los productos de la reacción hacia la fase gaseosa.

3.2.1. PECVD asistido por RF

No existe una sola técnica PECVD para la deposición de películas delgadas. Dependiendo de la forma como se active el plasma, por corriente continua o corriente alterna, surgen diferentes métodos. Uno de los más utilizados, clasificado dentro de la activación del plasma por corriente alterna, es el método PECVD asistido por radio frecuencia (RF PECVD). Las descargas alternas en el rango de la radio frecuencia (RF) generan plasmas uniformes y estables en grandes regiones, y debido al bajo calentamiento producido por el plasma se utilizan en procesos a bajas temperaturas. Con este método la frecuencia típica de excitación del plasma es de 13.56 MHz, la presión de descarga se encuentra entre los 0.1 Torr y 1.0 Torr y la temperatura de trabajo puede variar entre la temperatura ambiente y los 350 °C [34].

En la Figura 3.2 se muestra un esquema de un sistema RF PECVD. En general, el sistema se compone de las siguientes partes [24]:

1. Una cámara o reactor de alto vacío de acero inoxidable con un sistema para la activación del plasma. Dentro del reactor se tiene un par de electrodos paralelos acoplados capacitivamente, un pasamuros para la potencia RF, un porta – sustrato y un calentador para el sustrato.
2. Un sistema de transporte de los gases de reacción. Este sistema cuenta con controladores de flujo másico y las válvulas necesarias para manipular el flujo de los gases necesarios para la deposición.
3. El equipo o sistema de vacío consiste comúnmente de una bomba termomolecular y una rotatoria mecánica.

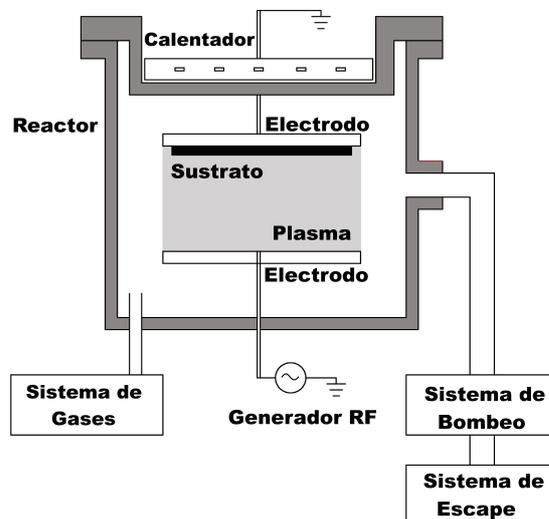


Figura 3.2. Esquema de un sistema PECVD asistido por RF [24].

4. Un sistema de escape y eliminación de los subproductos de reacción.
5. Una parte electrónica conformada por un generador de potencia RF y dispositivos para el control de la presión y la temperatura de los gases.

Las muestras de silicio microcristalino hidrogenado ($\mu\text{-Si:H}$) objeto de este estudio fueron depositadas mediante la técnica HF-PECVD (PECVD de alta frecuencia), en una cámara de reacción conteniendo un par de electrodos acoplados capacitivamente, de 200 mm de diámetro y separados una distancia de 13.5 mm. El material dispuesto como sustrato fue vidrio Corning 7059 con un tamaño de 75 mm \times 25 mm y un espesor de 1.0 mm, mantenido a una temperatura de deposición de 150 °C. El gas de reacción dentro de la cámara fue una mezcla de 94 % de hidrógeno (H_2) y 6 % de silano (SiH_4), con un contenido de diborano (B_2H_6) como gas dopante en el rango de 0 ppm – 75 ppm (partes por millón) con el objeto de obtener muestras con diferentes concentraciones de boro. La frecuencia de trabajo utilizada fue de 50 MHz y tanto el flujo total de 20 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) como la presión de $4,5 \times 10^{-1}$ Torr se mantuvieron constantes durante el proceso.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Difracción de rayos X

Una técnica de gran importancia en el estudio de materiales cristalinos es la difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés, *X-ray Diffraction*). Debido a la sensibilidad de la técnica al tipo de

átomos y disposición atómica del material [35], ésta permite determinar la composición, la densidad de defectos, forma de los cristales, etc., a partir del análisis de las intensidades de los rayos X difractados por el cristal.

Desde el descubrimiento de esta radiación en 1895 por el físico alemán Wilhelm Röntgen, hasta antes del trabajo realizado por el también, físico alemán, von Laue en 1912, aún no se tenía pleno entendimiento de los rayos X. Laue logró difractar esta clase de rayos por medio de un monocristal de cloruro de sodio, probando así, el carácter ondulatorio de la radiación, y a su vez, sentó las bases de una novedosa técnica para el estudio de la estructura fina de la materia [36].

La producción de esta radiación se lleva a cabo en un tubo de rayos X compuesto por una fuente de electrones y un par de electrodos metálicos (ánodo y cátodo), entre los que se establece una gran diferencia de potencial ($\approx 10^4$ V). La fuente es calentada y emite electrones, que luego de ser acelerados por la diferencia de potencial, golpean el blanco metálico (ánodo). Por lo tanto, la emisión de radiación X depende del voltaje acelerador y del material que sirve como blanco.

- *Espectro continuo*: Los rayos X utilizados para la difracción tienen una longitud de onda que se encuentra, aproximadamente, entre los 0.5 Å y 2.5 Å. Esta radiación es producto de la rápida desaceleración de un haz de partículas cargadas (comúnmente electrones) con alta energía cinética al momento de incidir sobre el blanco metálico. En el punto donde los electrones impactan el metal se generan los rayos X y son irradiados en todas las direcciones. Sin embargo, un poco más del 99% de la energía cinética de las partículas que chocan en el ánodo, es convertida en calor y el resto en rayos X [36]. De lo anterior, se deduce la importancia de contar con una placa metálica como blanco con un alto punto de fusión.

El análisis de la radiación emitida revela una mezcla de diferentes longitudes de onda (espectro continuo) con intensidades que dependen del voltaje en el tubo y del material sobre el que impactan los electrones. Además, se pone de manifiesto la necesidad de un voltaje mínimo para lograr la emisión de rayos X. Este tipo de radiación también es denominada radiación de frenado, por la brusca desaceleración de los electrones responsables de la emisión.

- *Espectro característico*: A nivel atómico, alrededor del núcleo los electrones se encuentran distribuidos en capas electrónicas designadas por un número cuántico n de acuerdo a su energía. Las capas son rotuladas con las letras K si $n = 1$, L si $n = 2$, M si $n = 3$, etc., siendo la capa K la más cercana al núcleo. La cantidad de electrones en cada capa está dada por la expresión $2n^2$ y se distribuyen de tal forma que antes de llenar cualquier capa, la anterior a ésta debe estar completa [37].

Si un electrón con gran energía cinética incide sobre el blanco metálico y logra desalojar un electrón de la capa K, se genera una vacante en dicha capa que será ocupada por algún electrón de una capa superior. Debido a que las capas superiores presentan una mayor energía, el electrón que ocupó la vacancia, libera su exceso de energía en forma de radiación

electromagnética con cierta longitud de onda. Al ser la diferencia energética entre capas una característica distintiva de cada elemento, la radiación que emiten los electrones al ocupar un nuevo estado será propia del material involucrado. Las longitudes de onda de la radiación emitida en transiciones entre cualquier capa y la capa K se denominan serie K. Específicamente, si la transición se realiza entre las capas K y L la longitud de onda se conoce como línea K_{α} . Si es entre K y M, entonces el nombre es K_{β} , y así sucesivamente. De igual forma entre la capa L y M, cuya longitud de onda, línea L_{α} , es parte de la serie L [37]. La emisión característica solo es posible si en el tubo de rayos X se supera un voltaje umbral (propio de cada material) a fin de que los electrones, que inciden sobre la placa metálica, tengan la suficiente energía cinética como para poder remover un electrón de la capa K. Un voltaje menor será requerido para excitar una línea L, a causa de que la capa L se encuentra más lejana del núcleo y por tanto, sus electrones menos ligados.

3.3.1.1. Difractómetro de rayos X

Como se mencionó previamente, un dispositivo para la producción de rayos X debe contar con una fuente de electrones, un alto voltaje, un blanco metálico y un sistema de refrigeración para controlar las altas temperaturas alcanzadas por el blanco durante el bombardeo. En la Figura 3.3 se muestra un tubo de filamento para producir rayos X. En esta imagen se esquematiza el ánodo constituido por un bloque de cobre refrigerado con agua en el que se coloca el blanco a bombardear, y en el extremo opuesto, un filamento de tungsteno que sirve como cátodo. Tanto el ánodo como el cátodo se hallan aislados por medio de una ampolla de vidrio que se encuentra al vacío.

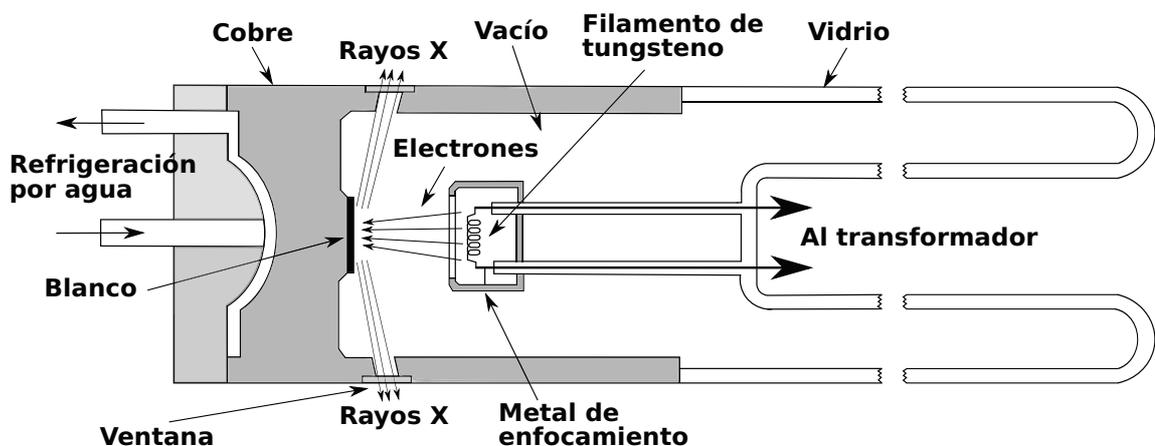


Figura 3.3. Esquema de un tubo de rayos X [36].

El filamento se conecta a un potencial alto y negativo, mientras que el blanco se lleva a tierra. Rodeando el filamento se encuentra una cubierta metálica que al ser conectada al mismo potencial del cátodo, repele y enfoca los electrones desprendidos del filamento (al ser calentado por una corriente) en una región específica del blanco. De allí se emiten rayos X en todas las direcciones, escapando algunos del tubo por medio de un par de ventanas transparentes a este tipo de radiación.

A fin de realizar un estudio de los cristales por medio de la difracción, la radiación debe ser monocromática, y para esto es necesario utilizar el espectro característico. Seleccionando la longitud de onda con la que se desea trabajar, las demás longitudes emitidas desde el ánodo deben ser amortiguadas por un blindaje apropiado o filtradas, para que solo la radiación a usar sea dirigida hacia una rendija o colimador y lograr un haz muy fino que incida sobre la muestra a caracterizar [37].

Un detector (una placa fotográfica o un contador) apropiadamente ubicado, registra la radiación difractada, obteniéndose un patrón de difracción característico, ya sean puntos brillantes con diferente intensidad, si el detector es una placa fotográfica, o picos con una altura proporcional a la intensidad de la radiación, si el detector es un contador electrónico. La intensidad de los mencionados puntos o la altura de los picos tiene una relación directa con la densidad superficial de átomos por cada plano del cristal [37].

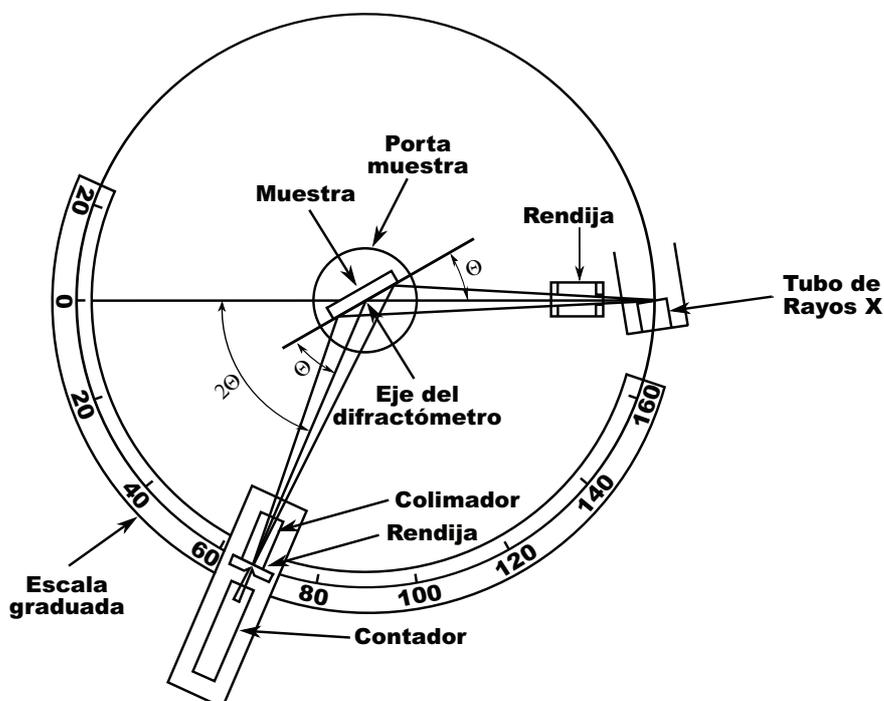


Figura 3.4. Esquema de un difractor de rayos X [36].

En la Figura 3.4 se muestra el esquema de un difractómetro. En esta figura se observa el material a analizar ubicado sobre un soporte justo en el centro del círculo del difractómetro y el detector de rayos X en el perímetro. Los rayos difractados por la muestra provenientes de la fuente se enfocan sobre una rendija y de allí pasan al contador. En este esquema tanto el detector como el soporte sobre el que yace la muestra pueden rotar alrededor del eje del difractómetro y la posición angular puede ser leída sobre la escala graduada.

El equipo con el que se realizaron las medidas fue un Difractómetro Phillips a ángulo razante y línea característica CuK_α con longitud de onda $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. El barrido fue realizado en configuración $\theta-2\theta$ con un paso de $0,020^\circ$ y una rapidez de $2,0^\circ \text{ min}^{-1}$.

3.3.2. Microscopía

Una de las herramientas más útiles con las que se cuenta para lograr la caracterización de diversos materiales es la microscopía. Un estudio microscópico de una película delgada permitirá conocer e inferir cómo es su crecimiento y formación, homogeneidad y la relación de la forma con sus propiedades. Dado que un estudio por medio de técnicas microscópicas brinda información de tipo local, se hace necesario tomar imágenes en diferentes puntos de la película para obtener una muestra representativa y realizar un buen análisis [38].

El fin perseguido al utilizar un microscopio es la adquisición de una imagen ampliada del objeto en estudio. El proceso por medio del cual se logra dicha adquisición determina el tipo de microscopio. Dentro de los principales tipos se encuentran: el óptico, electrónico y de campo cercano. No obstante, un microscopio es en general el ensamble de tres bloques importantes: el primer bloque lo define el tipo de radiación o partícula que se dirige al objeto, el segundo, se trata de la interacción entre la radiación o partícula y el objeto, y por último, la detección del resultado de la interacción anterior [38]. A continuación se tratarán los microscopios de barrido y de transmisión, clasificados dentro del tipo electrónico, y el de fuerza atómica del tipo campo cercano, debido a que fueron los utilizados en la caracterización morfológica de las películas de $\mu\text{-Si:H}$, objeto de estudio de este trabajo.

3.3.2.1. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope* o SEM) utiliza un haz de electrones, producido por un filamento incandescente, para obtener una imagen ampliada de la superficie de la muestra. Un microscopio de este tipo está conformado por un cañón de electrones, un sistema de lentes, bobinas de barrido, un colector de electrones, un tubo de rayos catódicos (TRC) como visualizador y un sistema de vacío.

La longitud de onda de un electrón λ_e (dada por la relación propuesta por De Broglie) acelerado

en un voltaje de 10.0 kV es:

$$\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2eVm_e}} = 0,0122 \text{ nm}$$

donde h es la constante de Planck, p la cantidad de movimiento del electrón, e la carga elemental, V el voltaje acelerador y m_e la masa del electrón en reposo. Debido a que la longitud de onda de los electrones es menor que la de la luz visible (400 nm - 700 nm), el SEM logra una mayor amplificación y profundidad de campo respecto a los microscopios ópticos [39].

El principio de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se muestra en la Figura 3.5. Un filamento de tungsteno emite electrones termoiónicamente (cañón de electrones) que son acelerados por una rejilla con polaridad positiva, a una energía entre 1,0 keV y 30 keV. Los electrones emitidos atraviesan una serie de lentes, inicialmente, para focalizar y condensar el haz (campo eléctrico generado por un par de placas) y posteriormente, deflectorlo (bobinas electromagnéticas) y así realizar un barrido sobre la muestra. La interacción del haz de electrones y la muestra da paso a la producción de electrones secundarios y retrodispersados, rayos X y cátodo – luminiscencia. Tanto la forma, como el material de la muestra, determinan la cantidad de electrones secundarios producidos en la interacción. La detección de los productos de la interacción permite la obtención de la imagen.

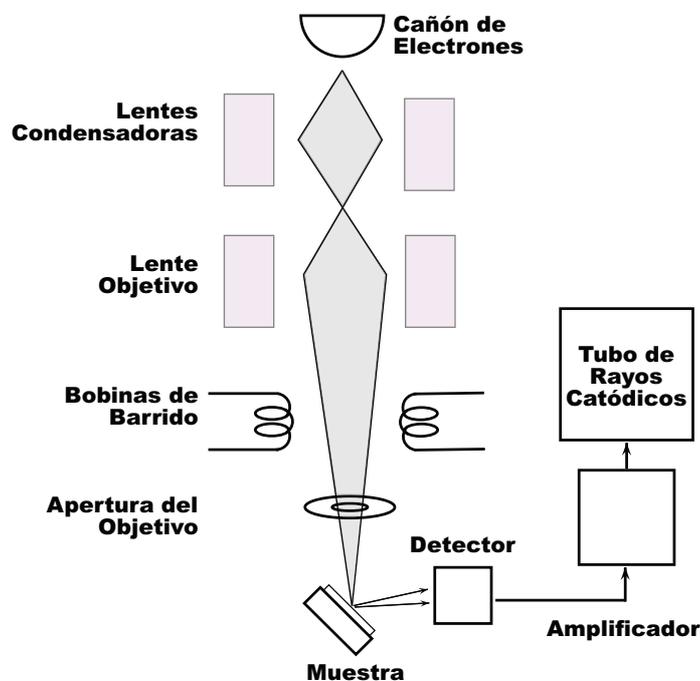


Figura 3.5. Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido SEM.

De acuerdo con lo anterior, los electrones secundarios (con menor energía que los primarios o incidentes) provenientes de la superficie de la muestra, a medida que el haz incidente la barre, son detectados por un dispositivo conocido comúnmente como detector Everhart-Thornley (ET) [39]. El detector ET posee una pantalla de centelleo a un potencial entre 10 kV y 12 kV, que emite un pulso de luz cuando es alcanzado por alguno de los electrones secundarios. Este destello es amplificado por un fotomultiplicador, donde la luz incidente al llegar a un fotocátodo produce una señal eléctrica responsable de modular el brillo del punto luminoso en el tubo de rayos catódicos (TRC).

El barrido que realiza el haz de electrones sobre la muestra se da en forma rectangular o cuadrada superponiendo líneas formadas por los puntos donde incide el haz. Para que exista una correspondencia entre lo que el haz barre y la imagen que el TRC muestra, la misma señal eléctrica que se aplica a las bobinas deflectoras es aplicada para barrer la pantalla del tubo de rayos catódicos. Por lo tanto, se logra un mapeo punto a punto entre la superficie de la muestra y la pantalla del TRC.

El microscopio electrónico de barrido utilizado en la caracterización de las películas de $\mu\text{-Si:H}$ es un equipo marca FEI modelo Quanta 200 que hace parte de los equipos de laboratorio interfacultades de la Universidad.

3.3.2.2. Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

A semejanza del SEM, el microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscopy* o TEM) hace uso de un haz de electrones para obtener una imagen amplificada de la muestra de interés. La amplificación que se logra con este tipo de microscopios es del orden de 10^3 a 10^6 [40]. Los electrones que son emitidos desde un filamento de tungsteno o de una fuente de hexaboruro de lantano (LaB_6) son acelerados en potenciales entre los 40 kV y 200 kV [41]. Estos electrones son enfocados por lentes condensadoras sobre la muestra, y debido a sus altas energías son capaces de atravesarla. Por medio de un sistema de lentes magnéticas son proyectados sobre una pantalla fluorescente donde se registra la imagen. Con el TEM se puede hacer un análisis de los detalles cristalográficos y defectos a escala atómica de los materiales, siempre y cuando la muestra esté adecuadamente preparada (ver Anexo A), lo que significa, que tenga un espesor homogéneo y del orden de unos pocos nanómetros. Las partes que componen un microscopio electrónico de transmisión son: Sistema de iluminación, porta muestras y sistema de imagen (Figura 3.6).

A continuación se mencionarán algunas generalidades de los elementos que componen un microscopio TEM.

Sistema de iluminación: Este sistema está integrado por el cañón de electrones y un conjunto de lentes condensadoras. Su función es la de generar el haz de electrones y de enfocarlo sobre el material.

- *Cañón de electrones:* Es una fuente capaz de producir y acelerar un haz de electrones, ubica-

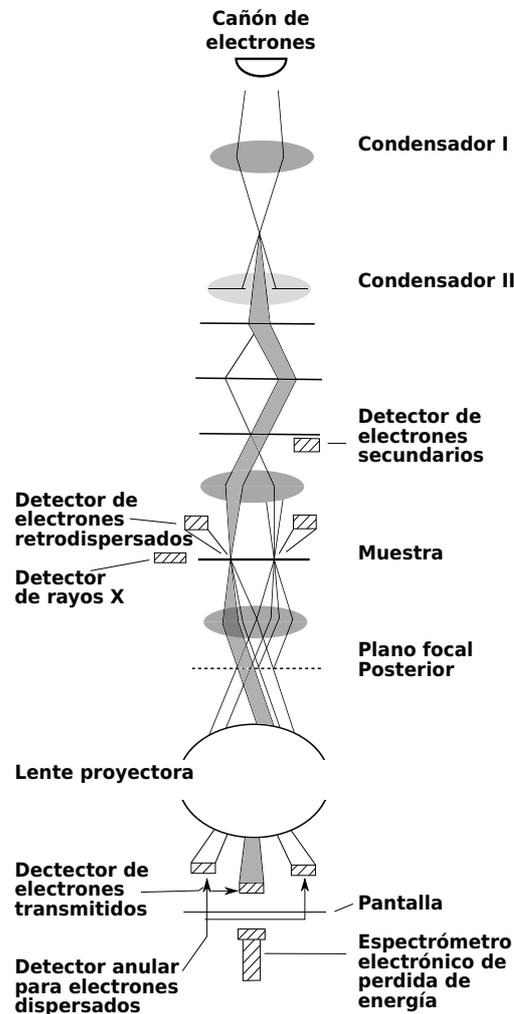


Figura 3.6. Esquema del funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión TEM [39].

da en la parte superior del instrumento. Los cañones más comunes son de tipo termoiónico, emitiendo electrones a partir del calentamiento de un filamento, por ejemplo de tungsteno, y de tipo emisión de campo, donde estableciendo un campo electrostático de alta intensidad en la punta de un cátodo sus electrones son arrancados generando así el haz. Los electrones emitidos son acelerados en una diferencia de potencial entre 40 kV y 200 kV dependiendo de la naturaleza de la muestra y de la información que se desea obtener [41].

- *Sistema de lentes condensadoras:* La función principal de este sistema es condensar el haz proveniente del cañón, controlar su diámetro y la intensidad con la que incidirá sobre la muestra, por medio de lentes magnéticas. El sistema debe contar con al menos dos de ellas y un diafragma metálico denominado apertura de condensador que limita el tamaño del haz

por medio de agujeros de diámetros de diferentes dimensiones.

Porta muestras: Se ubica abajo de las lentes condensadoras y su función es la de mantener fija la muestra tanto como sea posible. Está diseñado de tal forma que permite insertar la muestra dentro del TEM sin alterar el vacío de la columna del microscopio, moverla horizontalmente e inclinarla. Para no quebrar el vacío al momento de ingresar la muestra, el porta muestras es colocado en un pequeño compartimento que luego de ser evacuado es introducido en la columna del TEM.

Sistema de imagen: Por medio de este sistema se logra la imagen ampliada de la muestra. Está compuesto por las lentes objetivo, lentes intermedias, sistema proyector de imágenes y el sistema proyector de patrones de difracción.

El equipo utilizado fue un Microscopio electrónico digital de transmisión marca FEI modelo TECNAI 20 TWIN con un rango de 200 kV (Equipo Robusto – UNAL). En el Anexo A se describe el proceso de preparación de la muestra.

3.3.2.3. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) está clasificado dentro de los microscopios de sonda de barrido (SPM *Scanning Probe Microscopy*). Esta clase de dispositivos se caracteriza por la obtención de una imagen topográfica de la superficie de una muestra de interés, incluso a escala sub-nanométrica, por medio de la interacción de una aguda punta o sonda con la superficie a medida que es barrida por el dispositivo. Esta técnica puede ser utilizada para realizar mediciones en ambientes que contienen aire o fluidos sin la necesidad de alto vacío, a diferencia de las técnicas de microscopía electrónica, permitiendo el estudio de una gran variedad de materiales conductores, semiconductores o aislantes [42].

La parte central del AFM la compone un micro – *cantilever* (voladizo) sobre el cual se monta una aguda sonda. Mientras la sonda barre la superficie de interés se registra la deflexión del *cantilever* para producir una imagen tridimensional de la superficie. El *cantilever* puede tener forma de V o ser un listón rectangular, recubierto en su parte superior con una película reflectora ya sea de oro o aluminio. Las sondas tienen comúnmente forma de pirámide de base cuadrada o de cono cilíndrico y son fabricadas de silicio o nitruro de silicio (Si_3N_4) [42].

Un esquema del funcionamiento del AFM se observa en la Figura 3.7. El movimiento relativo de la sonda respecto a la muestra es producido por un cristal piezoeléctrico que modifica sus dimensiones y así se realiza un movimiento en el plano $x - y$ y a lo largo de z (altura), en respuesta a una corriente aplicada. Si sobre éste se monta el *cantilever*, la sonda se mueve respecto a la muestra, lo que comúnmente se conoce como una sonda de barrido. En caso contrario, si es la superficie la que se ubica sobre el cristal, la muestra se mueve y por tanto se habla de una superficie de barrido. Por otra parte, un rayo de luz incidente sobre la superficie reflectora superior del *cantilever* es desviado

y registrado por un fotodetector. Cualquier deflexión del *cantilever* debida a la interacción de éste con la superficie de la muestra es detectado por el cambio de trayectoria de la luz que luego de ser reflejada incide sobre el fotodetector. Debido al delicado proceso de medición cualquier ruido o sacudida puede afectar los resultados y causar deterioro de la punta. Para evitar este inconveniente, el microscopio está montado sobre un sistema de amortiguación que evita las vibraciones externas.

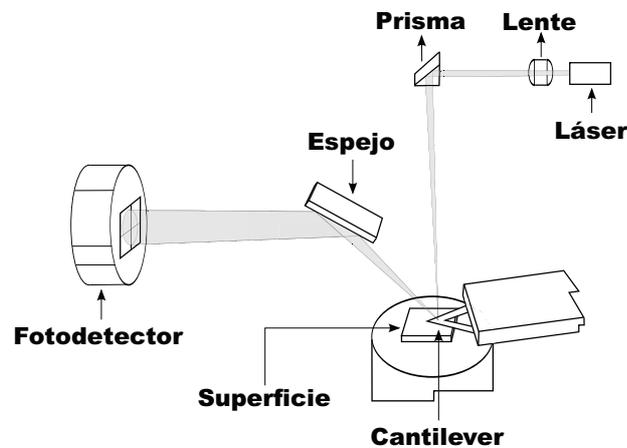


Figura 3.7. Esquema del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica AFM [43].

En la técnica AFM la variación de la distancia de la sonda respecto a la superficie de interés produce que la fuerza de interacción entre éstas cambie (Figura 3.8), permitiendo así diferentes modos de formación de imágenes, y de acuerdo con el tipo de punta utilizada, la medición de algunas propiedades químicas, mecánicas, eléctricas y térmicas de la muestra. Algunos modos de formación de imágenes comúnmente utilizados son: de contacto, de contacto intermitente y de no contacto.

- *Modo de contacto:* En este modo la sonda y la muestra están en contacto (o por lo menos a una separación del orden de unos pocos *ångströms*), mediados por una fuerza de interacción repulsiva. La formación de imágenes se puede realizar de dos formas: manteniendo una fuerza constante o una altura constante. Si la fuerza es constante, la deflexión del *cantilever* se mantiene ajustada a un punto determinado, y por lo tanto, cada vez que se registre una deflexión, por medio de un circuito de retroalimentación, se corrige la deflexión al punto de partida modificando la altura z . La imagen de la superficie se logra registrando los cambios sufridos en z como una función de la posición $x - y$. Si se utiliza el AFM manteniendo la altura constante, la fuerza de interacción variará por efecto del cambio en la topografía a medida que se barre la superficie. Detectando la deflexión del *cantilever*, consecuencia del

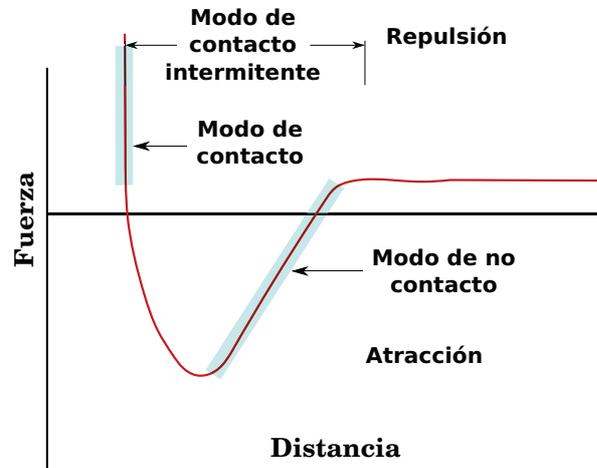


Figura 3.8. Régimen de fuerzas (fuerza contra distancia de separación entre la sonda y la superficie), bajo el cual el AFM opera para producir las imágenes [42].

cambio de la fuerza de interacción, se puede formar la imagen. En el modo de contacto la sonda se desgasta a medida que realizan los barridos.

- *Modo de contacto intermitente:* En este modo de formación de imágenes, el *cantilever* se pone a oscilar con una frecuencia muy cercana a su frecuencia de resonancia. De esta manera la sonda toca por cortos periodos de tiempo la muestra a medida que se barre, haciendo que la amplitud de la oscilación cambie. A fin de mantener una amplitud constante, es necesario modificar la altura z , y esto se logra por medio de un circuito de retroalimentación. Registrando la variación de la altura y la posición $x - y$ se puede formar la imagen de la superficie [42].

El modo de contacto intermitente permite generar imágenes de fase, revelando los cambios en las propiedades de la muestra. Lo anterior se logra debido a que cuando se barre la superficie, la frecuencia de oscilación de la sonda sufre un corrimiento a causa de las propiedades del material. La detección de este desfase conduce a la formación de la imagen.

- *Modo de no contacto:* En este caso se aleja la sonda de la muestra algunas decenas de *ångströms* y se pone a vibrar con una menor amplitud que la del modo intermitente. A estas distancias, las fuerzas de interacción electrostática y van der Waals hacen que la frecuencia de oscilación sufra un corrimiento a medida que la sonda se acerca a la muestra. Un circuito de control regula la altura z para que no entren en contacto la superficie y la sonda. En este modo, la sonda no se ve afectada por los problemas de degradación cuando se barre la superficie como ocurre en el modo de contacto.

El equipo usado para la caracterización topográfica de las muestras fue un Microscopio de Fuerza

Atómica (AFM) en modo no contacto que trabaja a presión atmosférica y temperatura ambiente; el equipo fue suministrado por la marca Park Scientific Instruments Company (PCI). Las medidas fueron realizadas en colaboración con el grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar del Departamento de Física de la Universidad Nacional – Sede Bogotá.

3.3.3. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de un material como la reflexión, refracción, transmisión y absorción, están estrechamente relacionadas con sus propiedades macroscópicas y microscópicas (naturaleza de la superficie y estructura electrónica, entre otras) y se definen a partir de los cambios que se producen en la luz al interactuar con el material [44]; por ejemplo, cuando un haz de luz monocromática incide sobre una sustancia y la atraviesa, su intensidad se ve disminuida debido a la reflexión y absorción que sufre parte de la radiación incidente [45]. De acuerdo con lo anterior, y en particular las medidas de la absorción o transmisión óptica, junto con un modelo adecuado, permiten determinar parámetros que caracterizan el material en estudio, tales como, el espesor (d), índice de refracción (n) y coeficiente de absorción (α).

Utilizando el procedimiento desarrollado por R. Swanepoel [46] se puede determinar el espesor (d), el índice de refracción (n) en función de la longitud de onda (λ) y el coeficiente de absorción (α), de una película delgada depositada sobre un sustrato de índice de refracción (s) a partir de un espectro de transmisión óptica. En la Figura 3.9 se muestra un espectro de transmisión correspondiente a una película de $\mu\text{c-Si:H}$ depositada sobre un sustrato de vidrio. En esta figura se observan valores máximos y mínimos, consecuencia de los efectos de interferencia de las películas delgadas, y además, se diferencian tres regiones donde la absorción del material, es alta, débil y nula. En la región de alta absorción la transmitancia es baja, mientras que en la zona de nula absorción la transmitancia alcanza un valor máximo.

En un material semiconductor cristalino se pueden dar diferentes procesos de absorción debido a la presencia de electrones libres y huecos, impurezas, vibraciones de los iones del cristal y principalmente, a la foto-excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción (absorción fundamental). Este último proceso se caracteriza por presentar un alto coeficiente de absorción (α) y ocurre cuando la energía de los fotones de la radiación alcanzan el valor de la energía de la banda prohibida o *gap* (E_g). Existen dos tipos de absorción fundamental que dependen de si las transiciones de la banda de valencia a la banda de conducción se dan de manera directa o indirecta [44].

En una transición directa el *momentum* del fotón es despreciable en comparación con el *momentum* del electrón, y cuando se produce la absorción del fotón en el cristal para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, el electrón no cambia su vector de onda k con la transición. En semiconductores con *gap* indirecto, la absorción de un fotón con energía cercana

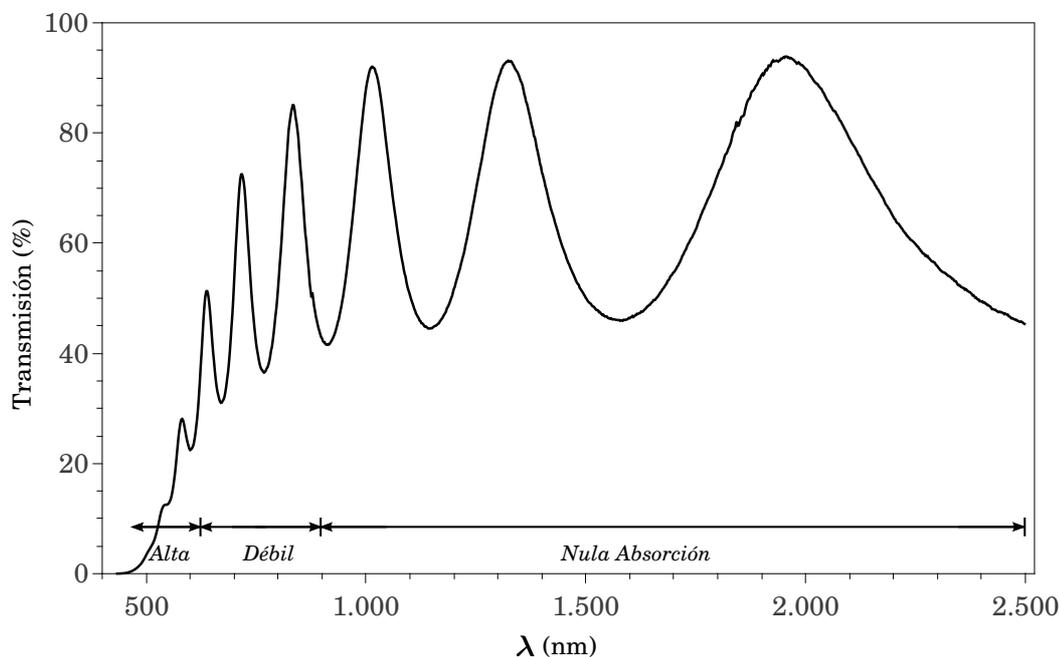


Figura 3.9. Espectro de transmisión óptica de una muestra de $\mu\text{c-Si:H}$ dopada con boro a una concentración de 50 ppm, sobre un sustrato de vidrio.

a E_g requiere absorber y emitir fonones durante el proceso, dado que el máximo de la banda de energía de valencia y el mínimo de la banda de energía de conducción no coinciden en el mismo valor del vector de onda k [47].

La banda prohibida o *gap* de energía del material puede ser determinado midiendo el coeficiente de absorción como una función de la energía del fotón [39]. Para el caso de semiconductores de *gap* directo en un gráfico de α^2 contra la energía del fotón ($h\nu$), se encuentra un intervalo donde α^2 depende linealmente de $h\nu$. Haciendo una extrapolación de la recta hasta cortar con el eje $h\nu$ se puede determinar el *gap* de energía del semiconductor. De manera semejante se procede para semiconductores de *gap* de energía indirecto, como por ejemplo el silicio cristalino, pero esta vez se realiza un gráfico de $\alpha^{1/2}$ contra $h\nu$, conocido como gráfico de Tauc [39, 45].

El diagrama esquemático de un par de espectrofotómetros de absorción óptica utilizados para realizar medidas de transmisión se muestran en la Figura 3.10. La radiación proveniente de una fuente llega al monocromador, pasando primero a través de una estrecha hendidura y luego incidiendo sobre un prisma o rejilla compuesta de una gran densidad de líneas paralelas espaciadas a igual distancia, e inscritas sobre una superficie pulida, haciendo que la luz se disperse en sus componentes espectrales. Por último, a la salida del monocromador una delgada rendija controla la resolución espectral de la luz dispersada que llegará al detector. Por lo tanto, la función del monocromador es

seleccionar una estrecha banda de longitudes de onda con un ancho $\Delta\lambda$. Esta banda espectral se centra en una longitud de onda λ con posibilidad de ser variada [39].

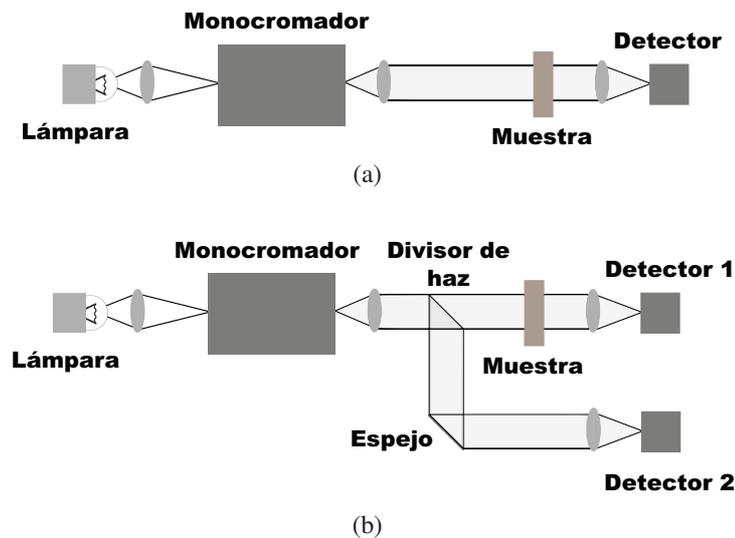


Figura 3.10. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de absorción óptica (a) de un sólo haz, (b) de doble haz [48].

El haz obtenido del monocromador tiene una intensidad $I_0(\lambda)$, con un ancho espectral $\Delta\lambda$, que pasa a través de la muestra a caracterizar. La luz con intensidad transmitida $I_t(\lambda)$ es registrada por medio de un detector. De esta manera, se hace una medida de la intensidad transmitida en función de la longitud de onda.

La diferencia entre un espectrofotómetro de un haz y de doble haz (Figura 3.10) radica en que, éste último mide y corrige las variaciones espectrales y temporales en la intensidad de la fuente automáticamente, utilizando parte de la luz proveniente de la fuente que no pasa por la muestra y que incide directamente en el detector 2. En el caso del espectrofotómetro de un solo haz, la corrección de las variaciones espectrales de la fuente se realiza posteriormente midiendo una muestra de referencia.

Las medidas de transmitancia se realizaron con un espectrómetro de doble haz (Perkin Elmer Hitachi – Modelo 330) usando como referencia aire, en el rango entre 450 nm y 2500 nm. Los datos fueron registrados digitalmente por medio de un computador.

4. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización óptica, estructural y morfológica de las muestras de silicio microcristalino hidrogenado ($\mu\text{c-Si:H}$) por medio de medidas de transmitancia espectral, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Para realizar la identificación del carácter microcristalino de las muestras se realizaron medidas de XRD, lo que también permitió encontrar el tamaño promedio de los cristales (Ecuación de Scherrer). Las propiedades morfológicas y de topografía fueron analizadas por medio de imágenes obtenidas por SEM, TEM y AFM. Las constantes ópticas fueron calculadas a partir de los espectros de transmisión en el rango UV-Vis-IR cercano, usando el modelo de Swanepoel [46].

4.1. Propiedades ópticas

A partir de los espectros de transmisión en el rango entre 400 nm y 2500 nm se determinó el espesor y las constantes ópticas de tres muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ depositadas con diferentes concentraciones de boro (0 ppm o intrínseca, 50 ppm y 75 ppm). Los espectros resultantes se muestran en la Figura 4.1. Las franjas de interferencia que se pueden apreciar en la figura indican que el espesor de cada una de las películas es comparable con la longitud de onda de la luz utilizada; la posición de los primeros picos de los tres espectros (Figura 4.1 d) sugiere, y como posteriormente se comprueba, que la muestra de $\mu\text{c-Si:H}$ intrínseca tiene el mayor espesor de las tres, seguida por la de 75 ppm y 50 ppm, respectivamente. El valor máximo de transmisión registrado para las películas de 50 ppm y 75 ppm fue del 94 %, mientras que para la intrínseca fue de 93 %.

4.1.1. Espesor y constantes ópticas

Inicialmente se determinan el índice de refracción (n) y el espesor (d) para cada una de las películas a partir de la posición de los máximos y mínimos de interferencia del espectro de transmisión (Figura 4.1), siguiendo el modelo desarrollado por R. Swanepoel [46] y asumiendo que el grosor de la película es uniforme y que no se presenta ningún tipo de interferencia debida al sustrato, justificado en el hecho de que posee un espesor de varios ordenes de magnitud mayor que la longitud de onda de la luz utilizada [49]. En seguida, con los datos obtenidos se procede a calcular el coeficiente de absorción (α) en función de la longitud de onda. La información anterior permite ajustar teóricamente el espectro de transmitancia obtenido experimentalmente.

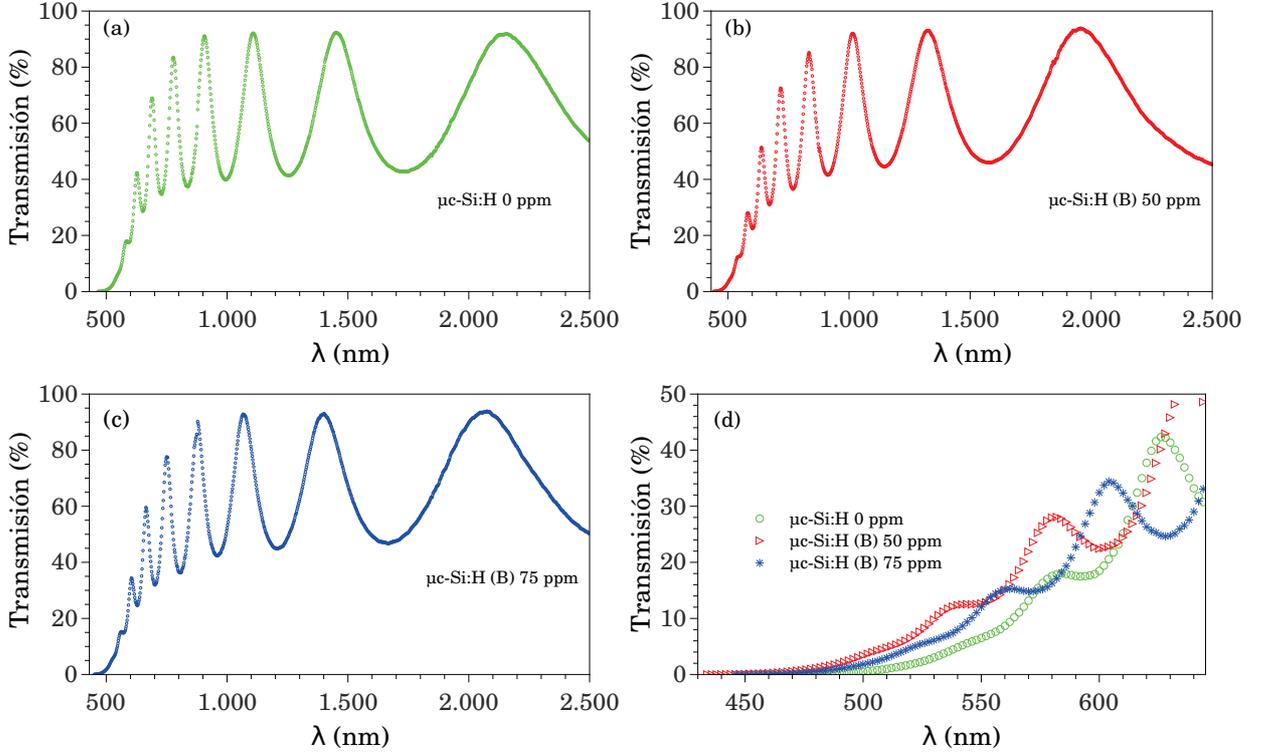


Figura 4.1. Espectros de transmisión obtenidos para tres muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ con diferentes concentraciones de boro. (a) $\mu\text{c-Si:H}$ 0 ppm (intrínseca). (b) $\mu\text{c-Si:H}$ (B) 50 ppm. (c) $\mu\text{c-Si:H}$ (B) 75 ppm. (d) Posición de los primeros picos de interferencia para las tres muestras.

Una primera estimación del índice de refracción para cada una de las muestras se realizó a partir de los picos máximos y mínimos del espectro de transmisión siguiendo la expresión [46]:

$$n = \sqrt{2s \frac{T_{\text{Máx}} - T_{\text{mín}}}{T_{\text{Máx}} T_{\text{mín}}} + \frac{s^2 + 1}{2} + \sqrt{\left(2s \frac{T_{\text{Máx}} - T_{\text{mín}}}{T_{\text{Máx}} T_{\text{mín}}} + \frac{s^2 + 1}{2}\right)^2 - s^2}}, \quad (4.1)$$

donde $s = 1,53$ corresponde al índice de refracción del substrato y $T_{\text{Máx}}$, $T_{\text{mín}}$ son los valores de los picos de máxima y mínima transmisión para una longitud de onda dada. Estos datos permitieron hallar un valor inicial promedio del espesor (d) de cada película utilizando la relación:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)}, \quad (4.2)$$

donde λ_1 , λ_2 son las longitudes de onda de dos máximos o mínimos consecutivos y n_1 , n_2 los correspondientes índices de refracción a estas longitudes de onda.

Los extremos en el espectro de transmisión a una cierta longitud de onda cumplen con la siguiente condición [46, 49]:

$$2nd = m\lambda, \quad (4.3)$$

siendo m un número entero para un máximo o un semi-entero para un mínimo. Reemplazando los valores obtenidos del índice de refracción de la expresión (4.1) y el promedio del espesor calculado a partir de la ecuación (4.2) en la ecuación (4.3), se logran determinar los valores de m , que apropiadamente redondeados, corresponderán a los números para los cuales se presentan los diferentes máximos y mínimos de interferencia.

Un aumento en la precisión del valor del espesor (d) se logró sustituyendo m y n en la ecuación (4.3). Posteriormente, se calculó de nuevo n utilizando (4.3) y el valor promedio último de d . Los espesores de las muestras en estudio se registran en la Tabla 4.1.

Se puede observar (ver Tabla 4.1) que las muestras de $\mu\text{-Si:H}$ tienen un espesor alrededor de los 650 nm, lo cual está en concordancia con las medidas preliminares realizadas a partir de perfilometría y reportadas en trabajos anteriores [26].

Tabla 4.1. Espesor d , índice de refracción del sustrato s y coeficientes n_∞ , a y b de la aproximación de Cauchy para el índice de refracción de las muestras de $\mu\text{-Si:H}$ dopadas con boro.

$[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]$ (ppm)	s	$d \pm \Delta d$ (nm)	$n_\infty \pm \Delta n_\infty$	$a \pm \Delta a$ (10^5 nm^2)	$b \pm \Delta b$ (10^{10} nm^4)
0	1,53	663 ± 8	$3,226 \pm 0,001$	$1,038 \pm 0,017$	$4,18 \pm 0,07$
50	1,53	616 ± 10	$3,143 \pm 0,001$	$1,257 \pm 0,014$	$2,60 \pm 0,06$
75	1,53	650 ± 25	$3,156 \pm 0,001$	$1,238 \pm 0,013$	$2,51 \pm 0,05$

La dependencia del índice de refracción (n) con la longitud de onda (λ) para las tres muestras se observa en la Figura 4.2. Este comportamiento fue ajustado a la aproximación de Cauchy usando el algoritmo de Levenberg–Marquardt incluido en el software QtiPlot [50], con la que se obtuvo una expresión para $n(\lambda)$ [44]:

$$n(\lambda) = n_\infty + \frac{a}{\lambda^2} + \frac{b}{\lambda^4}, \quad (4.4)$$

donde n_∞ es una constante que proporciona el valor del índice de refracción cuando la longitud de onda tiende a infinito y a , b son los coeficientes de Cauchy producto del ajuste realizado.

Con la anterior expresión (4.4) fue posible encontrar valores para el índice de refracción en la zona donde la transmitancia es baja, es decir, donde existe una alta absorción. Los parámetros de ajuste de la aproximación de Cauchy se enlistan en la Tabla 4.1.

La variación del índice de refracción en función de λ para las tres muestras se presenta en la Figura 4.2. En esta figura se observa que la película de 0 ppm posee un mayor índice de refracción que las otras dos en el mismo rango de longitudes de onda. Por otra parte, las películas de 50 ppm y 75 ppm presentan un comportamiento similar en un amplio rango de λ . Lo anterior, está relacionado con el hecho de que las películas de $\mu\text{c-Si:H}$ se encuentran embebidas en una matriz amorfa generando imperfecciones y vacíos durante los procesos de nucleación de los cristales; esto ha sido reportado para muestras de silicio nanocristalino con concentraciones de dopado entre 1% y 5% de boro y fósforo [51]. En la sección 4.4 se presenta un modelo cualitativo considerando dichos procesos de nucleación.

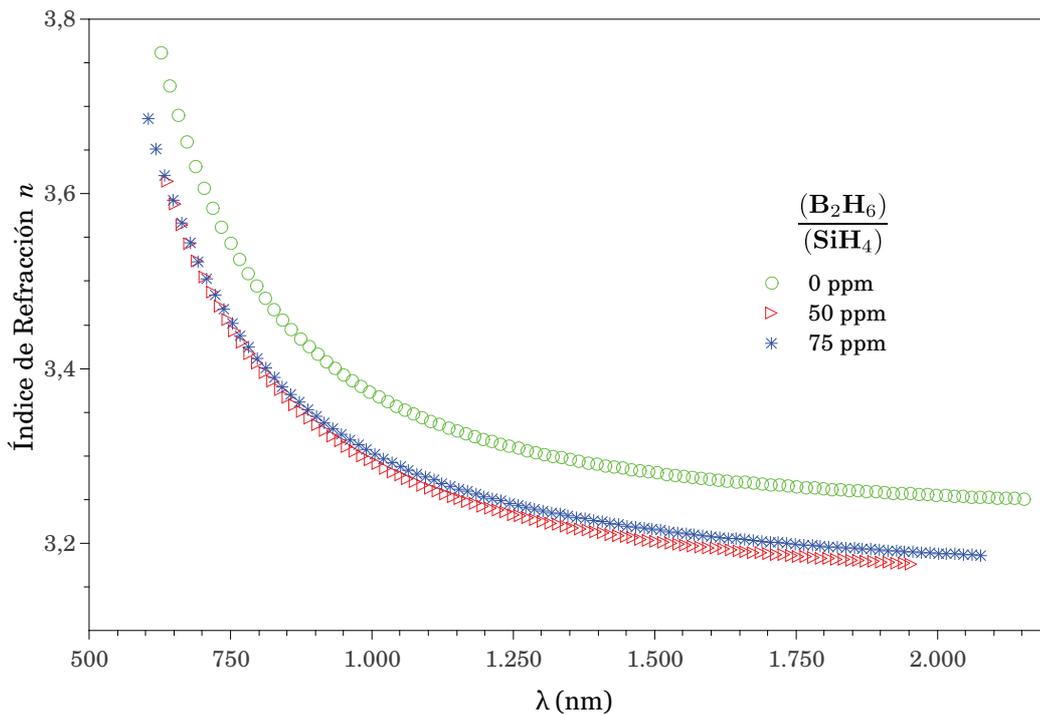


Figura 4.2. Comparación de los índices de refracción para las tres muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ en estudio.

Hallada la expresión para $n(\lambda)$ y el valor del espesor d , el coeficiente de absorción α de las muestras fue calculado por medio de la relación [46]:

$$\alpha = -\frac{\ln(x)}{d} \quad (4.5)$$

donde

$$x = \frac{\frac{8n^2s}{T_{\text{Máx}}} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2) - \sqrt{\left(\frac{8n^2s}{T_{\text{Máx}}} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2)\right)^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)}}{(n - 1)^3(n - s^2)} \quad (4.6)$$

En este caso $T_{\text{Máx}}$ corresponde a valores interpolados entre los puntos de máxima interferencia. Estos datos fueron encontrados por medio de interpolación cúbica utilizando QtiPlot [50].

En la Figura 4.3 se muestra el coeficiente de absorción para cada una de las películas observándose un corrimiento hacia valores mayores de energía cuando es introducido el boro. Lo anterior se traduce en un aumento en el *gap* a partir de la extrapolación para el intersepto de los valores de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en $h\nu$; sin embargo en nuestro caso, y teniendo en cuenta que para valores de λ por encima de 1000 nm la absorción a partir de las medidas de transmisión no es apreciable, no es posible reportar los valores de E_g correspondientes al material.

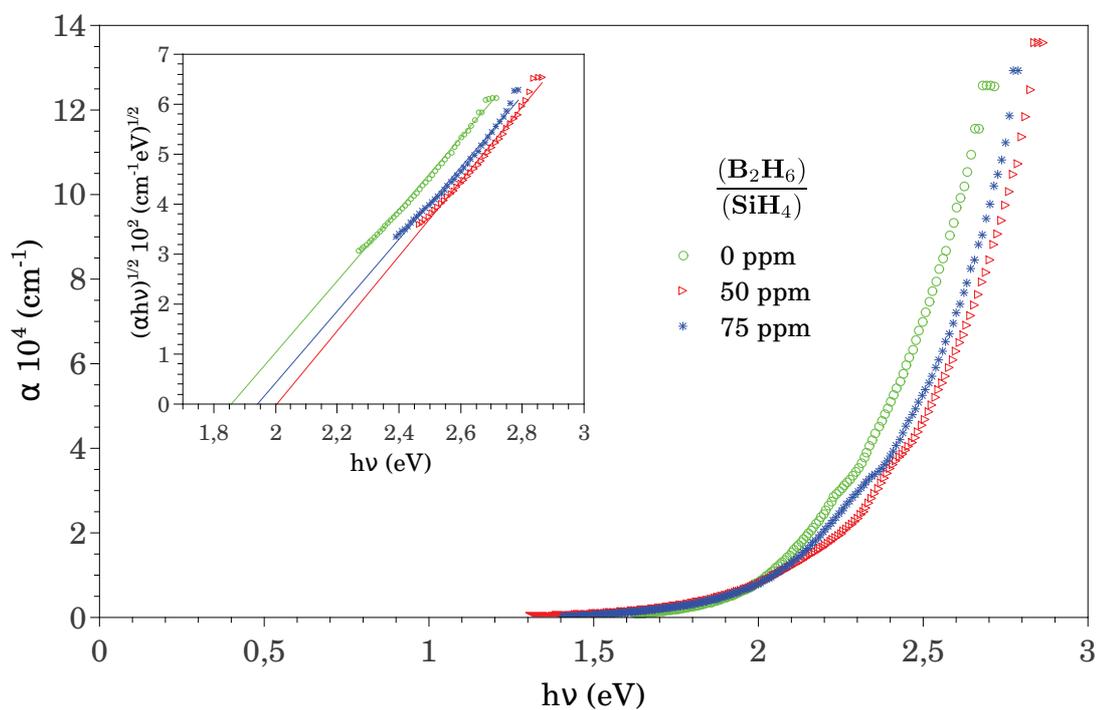


Figura 4.3. Coeficiente de absorción en función de la energía del fotón para las muestras del $\mu\text{c-Si:H}$ con concentraciones de 0, 50 y 75 ppm. En el recuadro de la figura se presenta un gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$.

Una evidencia del comportamiento indirecto del *gap* en las películas de $\mu\text{c-Si:H}$ es observable a partir de una relación lineal del coeficiente de absorción para valores mayores a 2 eV (ver recuadro Figura 4.3) [52].

Los resultados de la sección anterior permitieron generar un espectro de transmisión teórico a fin de ajustarlo al espectro experimental y corroborar sí las constantes ópticas halladas caracterizan correctamente las muestras en estudio. Las siguientes ecuaciones fueron usadas para calcular el espectro de transmisión teórico [52, 53]:

$$T(\lambda) = \frac{A \exp(-\alpha d)}{B + C \exp(-\alpha d) + D \exp(-2\alpha d)} \quad (4.7)$$

donde

$$\begin{aligned} A &= 16s(1 - \rho)(n^2 + k^2)U, \\ B &= ft - \rho fvU, \\ C &= [(4sk^2 - zy)2 \cos \varphi + (sy + z)4k \sin \varphi] - \rho U^2 [(z - sy)4k \sin \varphi - (zy + 4sk^2)2 \cos \varphi], \\ D &= uv - \rho tuU^2, \\ f &= (1 + n)^2 + k^2, \\ t &= (n + s)^2 + k^2, \\ u &= (1 - n)^2 + k^2, \\ v &= (n - s)^2 + k^2, \\ y &= n^2 - 1 + k^2, \\ z &= n^2 - s^2 + k^2, \\ \rho &= \left(\frac{1 - s}{1 + s} \right)^2, \\ \varphi &= \frac{4\pi nd}{\lambda}, \\ \alpha &= \frac{4\pi k}{\lambda}, \end{aligned} \quad (4.8)$$

donde k se conoce como factor de extinción de la película y U es un factor de corrección que da cuenta de la absorción debida al sustrato. Para este caso se fijó $U = 1$, considerando que el sustrato es completamente transparente.

Los espectros experimentales y teóricos ajustados de acuerdo al modelo anterior se presentan en la Figura 4.4. Se observa una evidencia del buen ajuste con los datos experimentales dando validez a los resultados de las constantes ópticas calculadas para nuestro material.

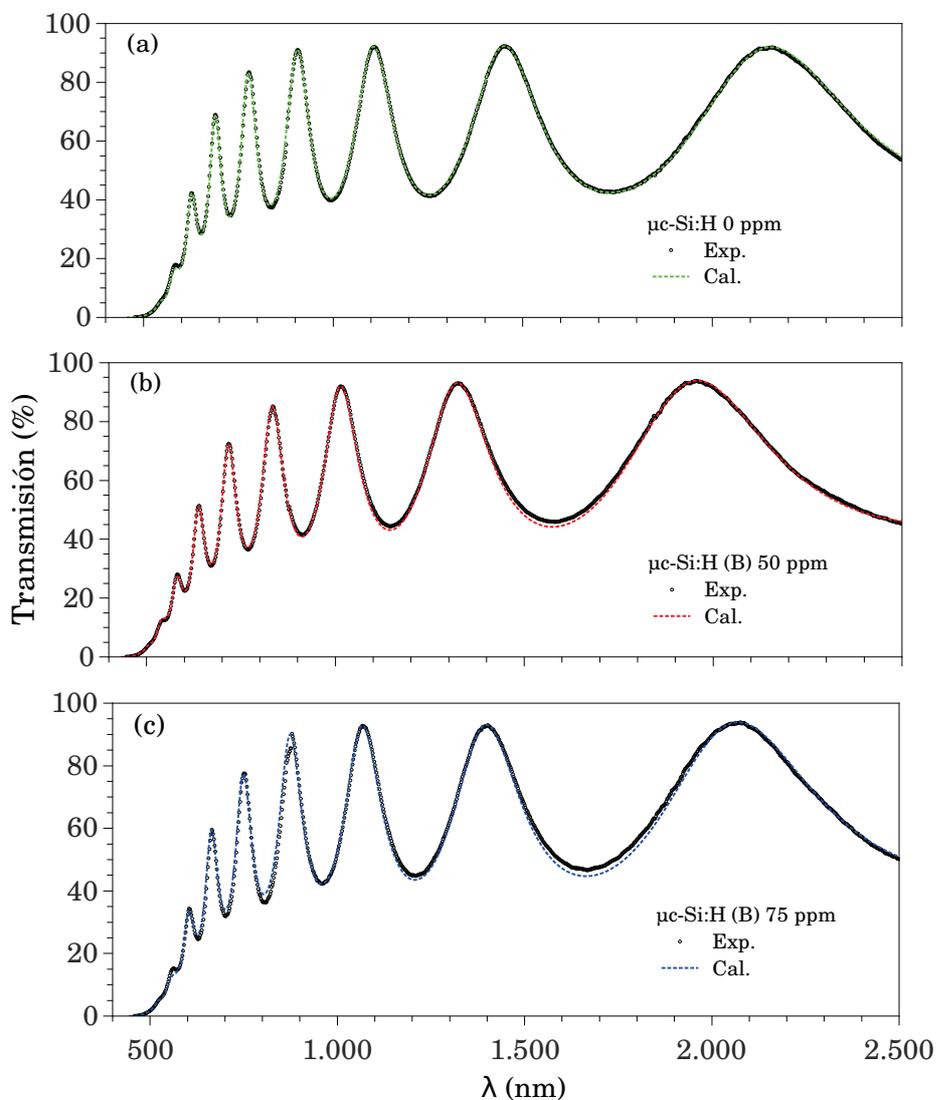


Figura 4.4. Espectro de transmisión experimental (Exp.) y calculado (Cal.) para las muestras de (a) $\mu\text{-Si:H}$ 0 ppm, (b) $\mu\text{-Si:H}$ (B) 50 ppm y (c) $\mu\text{-Si:H}$ (B) 75 ppm.

4.2. Difracción de rayos X

Mediante la utilización de la difracción de rayos X se pudo identificar el carácter microcristalino de las películas delgadas de $\mu\text{-Si:H}$. En la Figura 4.5 se observan los difractogramas obtenidos para cada una de las muestras con concentraciones de boro de 0 ppm (intrínseco), 50 ppm y 75 ppm. En esta misma figura se coloca en la parte inferior como referencia el difractograma del silicio cristalino (c-Si).

En la Figura 4.5 se puede apreciar que las muestras presentan tres picos de difracción correspondientes a los planos cristalográficos (111), (220) y (311), característicos del silicio cristalino. Sin embargo, se observa que existe una orientación preferencial (220) atribuida a la forma columnar que presentan los granos [17], confirmada por las medidas realizadas con TEM (sección 4.4). En la Figura 4.6 se muestra la variación en la intensidad y el ancho del pico de difracción debida a la concentración de boro en la dirección de crecimiento preferencial ($2\theta = 47,3^\circ$).

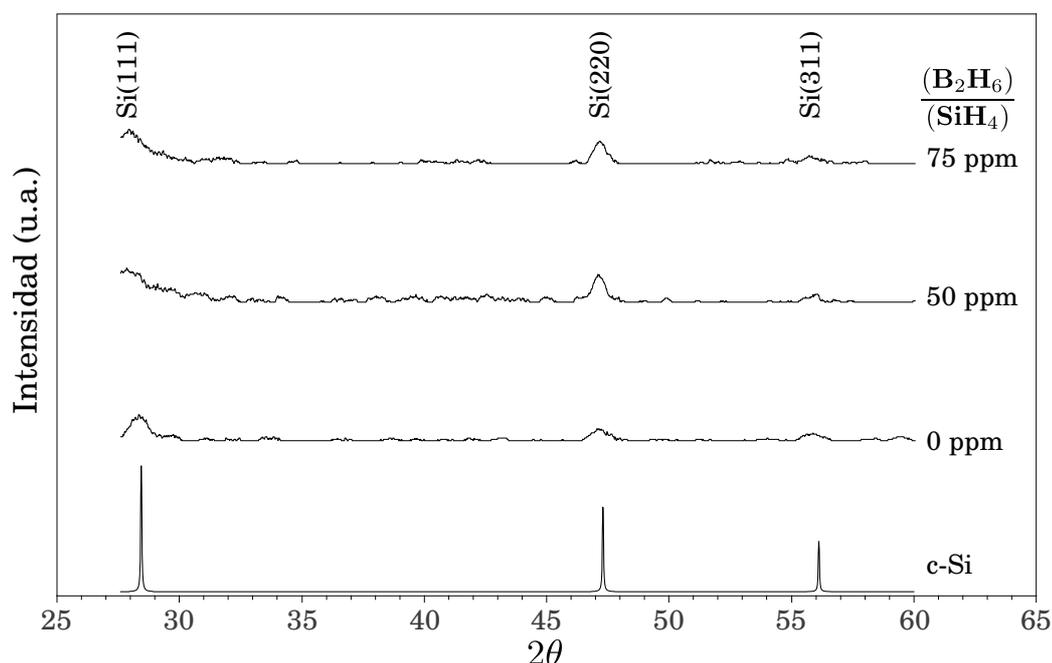


Figura 4.5. Datos de difracción de rayos X para muestras de silicio microcristalino $\mu\text{c-Si:H}$ dopadas con diferentes concentraciones de boro.

En esta Figura 4.6 se observa un aumento en la intensidad del pico con la introducción de boro en el material seguido de una disminución para concentraciones mayores indicando una posible amorfización del silicio, de acuerdo con lo reportado en otros estudios [52, 54].

A partir de los diferentes picos de difracción es posible hacer una estimación del tamaño promedio de los pequeños cristales de las películas de $\mu\text{c-Si:H}$. Para este caso, se utilizó el pico correspondiente al plano de la orientación preferencial (220) [25] y la ecuación (4.9) conocida como fórmula de Scherrer [55]:

$$d_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (4.9)$$

donde d_{hkl} es el tamaño promedio del cristal, k es el factor de Scherrer, λ es la longitud de onda

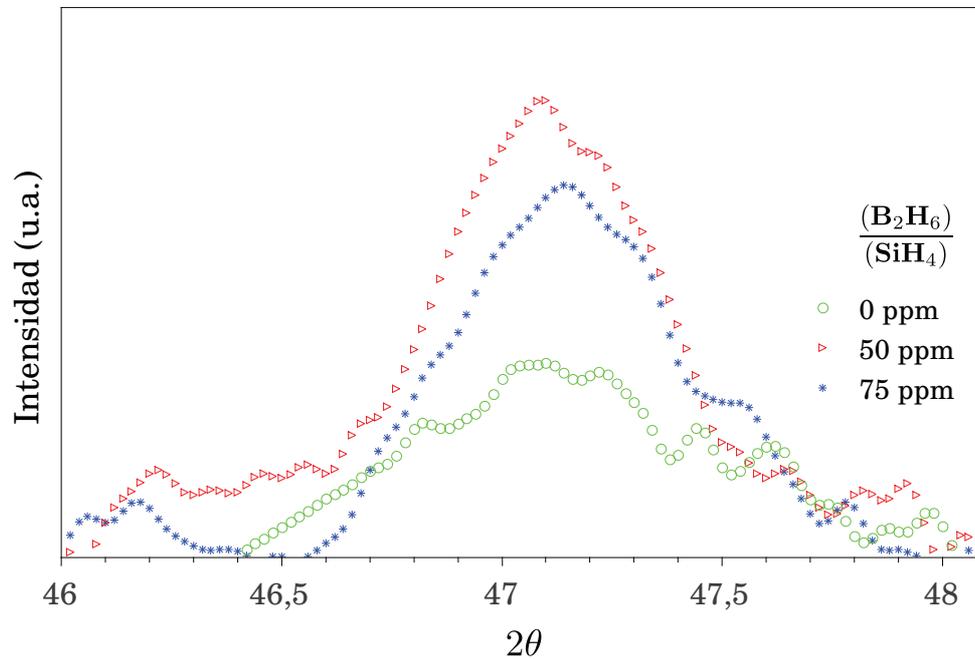


Figura 4.6. Variación de la intensidad y ancho del pico de difracción en el plano (220) debido a la concentración de boro.

de la radiación utilizada, θ_B es el ángulo de Bragg en la cual se ubica el pico de difracción y β es el ancho (en radianes) en la altura media o FWHM (por sus siglas en inglés de *Full Width at Half Maximum*) del pico de difracción. Este valor incluye la corrección debida a los efectos que en el ancho tiene el aparato de difracción. Si se considera B_{med} como el ancho medido del pico de difracción a su altura media y B_{ins} el efecto inevitable que tiene el instrumento sobre el ancho del pico, entonces, el valor de β que depende del tamaño del cristal de la muestra y que se incluye en la fórmula de Scherrer, está dado por:

$$\beta^2 = B_{\text{med}}^2 - B_{\text{ins}}^2 \quad (4.10)$$

Para calcular el valor de B_{ins} se tomó una sustancia estándar, con tamaños de cristal mayor a 100 nm cuyos efectos sobre los anchos de los picos de difracción fueran despreciables y solo dependieran del factor instrumental [55].

El tamaño del cristal obtenido por medio de la fórmula de Scherrer para cada una de las muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ con variaciones en concentración de boro entre 0 ppm y 75 ppm se registran en la Tabla 4.2. A partir de esta tabla se puede observar un aumento del tamaño del cristal con la concentración de boro en el material; asociado esto a los enlaces B – Si y B – H formados durante la etapa de crecimiento de las muestras [56].

Tabla 4.2. Tamaño promedio de los cristales para diferentes muestras de $\mu\text{-Si:H}$ dopadas con boro calculados a partir de la fórmula de Scherrer.

$[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]$ (ppm)	$d_{(220)}$ (nm)
0	11,0
50	15,2
75	14,4

4.3. Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica

Parte de la información acerca de las propiedades morfológicas de las películas de $\mu\text{-Si:H}$ con diferentes concentraciones de boro, fueron obtenidas a partir de imágenes de SEM y AFM de la superficie y sección transversal de las muestras en estudio.

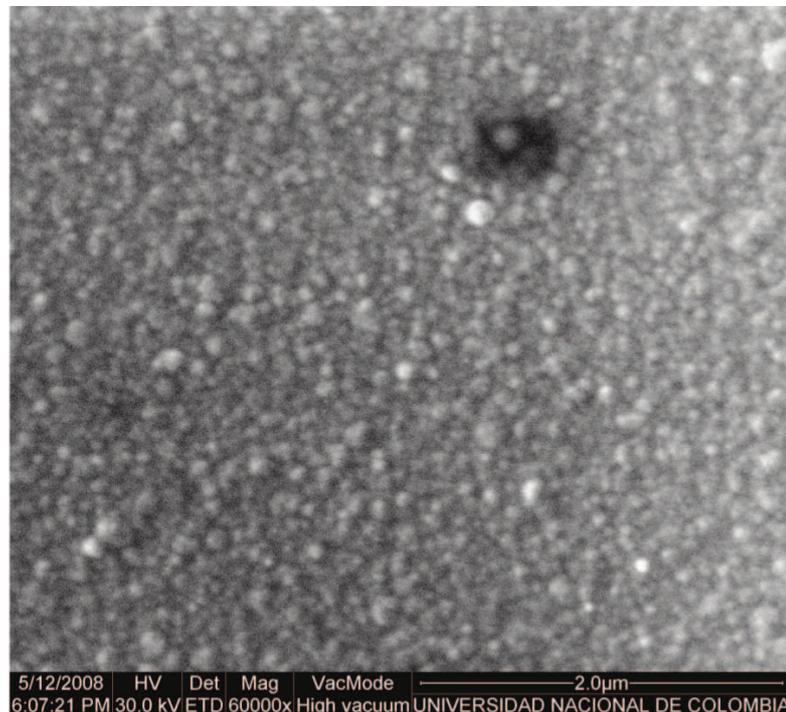


Figura 4.7. Imagen de SEM para la muestra de $\mu\text{-Si:H}$ 0 ppm.

En la Figura 4.7 se muestra una micrografía de SEM de la superficie de una película de $\mu\text{-Si:H}$ (0 ppm). A partir de esta figura se puede observar claramente una distribución homogénea del

crecimiento de los granos sobre la superficie con diámetros del orden de 150 nm; la ausencia de *clusters* o nucleación aislada de granos está relacionada con el control de los parámetros de deposición durante los procesos de crecimiento del material. Lo anterior beneficia su aplicación en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos reduciendo significativamente defectos en la interfaz asociados al acoplamiento entre las capas.

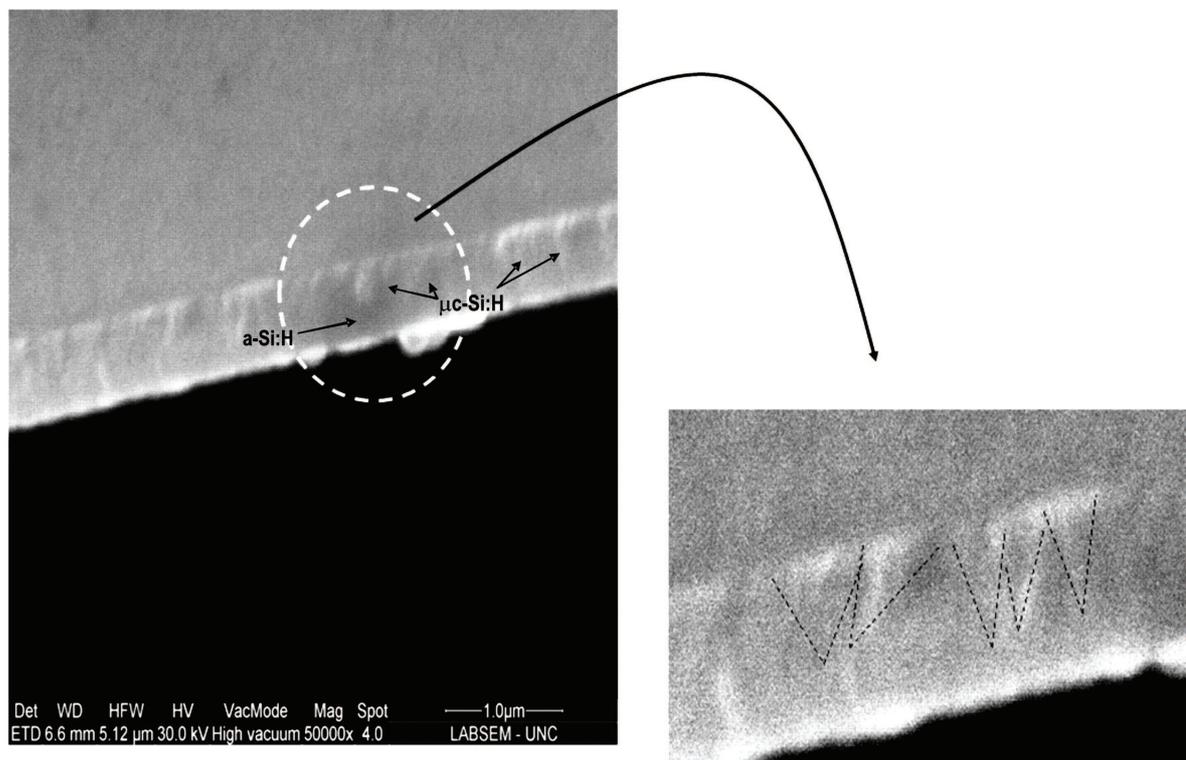


Figura 4.8. Imagen de SEM de la sección transversal de una muestra de $\mu\text{c-Si:H}$ 0 ppm. En el recuadro se ha aumentado la región circular indicando una forma alargada de los granos cristalinos [57].

Por otra parte, en la Figura 4.8 se presenta una imagen de la sección transversal de la muestra de $\mu\text{c-Si:H}$ con 0 ppm obtenida también por medidas de SEM. A partir de esta figura se observa la presencia de granos columnares indicando la formación de una región microcristalina embebida en una matriz amorfa. Estas observaciones están de acuerdo con algunas investigaciones reportadas para este material [8, 21]. Un estudio detallado de la formación y nucleación de los granos cristalinos fue observado a través de medidas de TEM evidenciando el crecimiento columnar del $\mu\text{c-Si:H}$ (ver sección 4.4).

Un análisis anterior que nos permitió obtener información sobre la formación de los granos en la superficie de las muestras fue realizado a través de medidas de AFM. Las medidas fueron efectua-

das a temperatura ambiente y presión atmosférica y con una área de barrido para cada muestra de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (ver detalles experimentales sección 3.3.2.3).

En la Figura 4.9 se presentan las imágenes de AFM para las muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ variando las concentraciones de boro entre 0 ppm y 75 ppm. En esta figura se puede apreciar un incremento en el tamaño del grano con el aumento en la concentración de boro. Los valores obtenidos para la muestra intrínseca, y con concentraciones de 50 ppm y 75 ppm fueron alrededor de 81, 198 y 240 nm respectivamente. La evidencia de granos de mayor tamaño en las muestras con presencia de boro (Figura 4.9 b, c) puede atribuirse a la superposición de dos o más granos formados durante los procesos de nucleación; este hecho está asociado con las energías de enlace del boro tanto con el silicio como con el hidrógeno en la formación de los llamados enlaces complejos B – H [56].

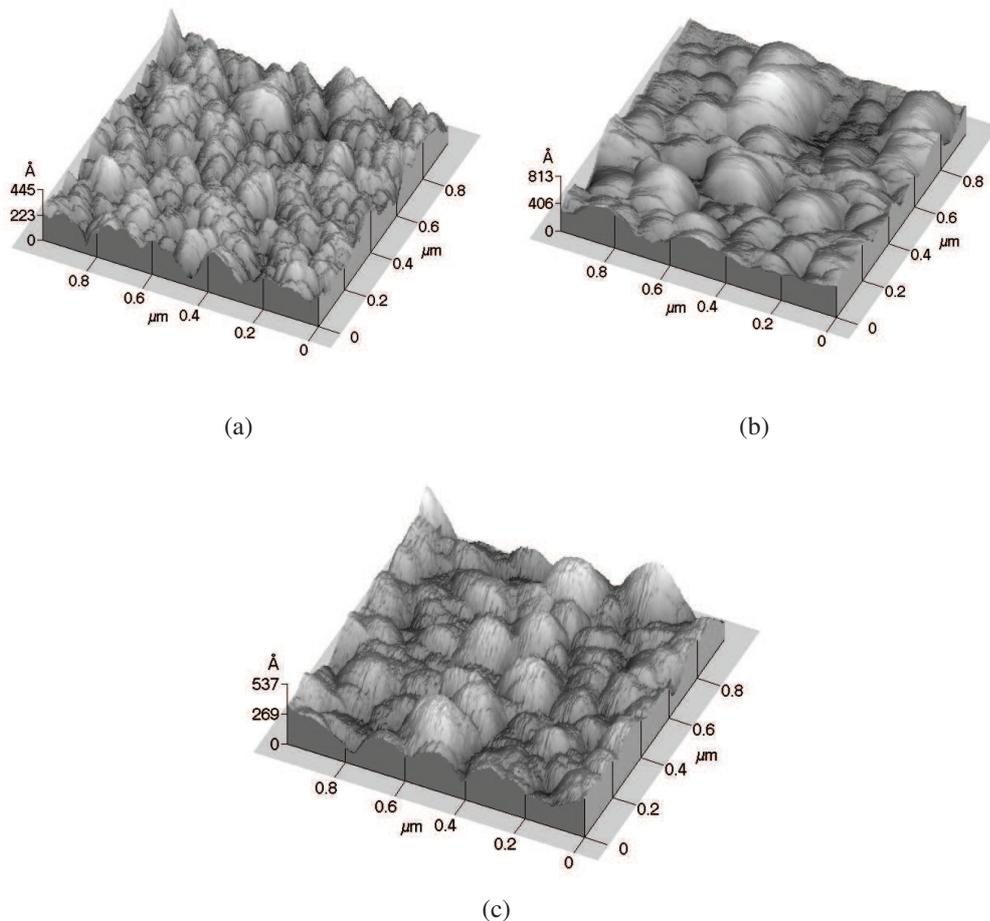


Figura 4.9. Imágenes de AFM de una región de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ para cada una de las muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ con diferentes concentraciones de boro (a) $\mu\text{c-Si:H}$ 0 ppm, (b) $\mu\text{c-Si:H}$ (B) 50 ppm y (c) $\mu\text{c-Si:H}$ (B) 75 ppm [26].

4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión – Modelo de crecimiento

Para completar la caracterización morfológica de las películas de $\mu\text{-Si:H}$ se realizaron medidas de microscopía de transmisión electrónica TEM previa preparación de cada una de las muestras como se indica en el Anexo A.

En la Figura 4.10 y 4.11 se presentan micrografías TEM de la sección transversal para las muestras de 50 ppm y 0 ppm (intrínseca).



Figura 4.10. Micrografía TEM de sección transversal para la muestra de $\mu\text{-Si:H}$ (50 ppm) evidenciando el crecimiento columnar de los granos microcristalinos.

En la Figura 4.10 la imagen de TEM para la muestra de $\mu\text{-Si:H}$ de 50 ppm se presenta con una escala de 300 nm. En esta imagen se define claramente la presencia de granos microcristalinos con forma columnar y tamaños aproximadamente de 250 nm de largo y un ancho alrededor de los 100 nm. Estas columnas se encuentran inmersas dentro de la región amorfa del material. Sin embargo, es posible también apreciar regiones donde no se generan estructuras alargadas definidas en forma columnar, sino que se presentan pequeñas regiones con granos no uniformes de menor tamaño, alargados y distribuidos en la matriz amorfa.

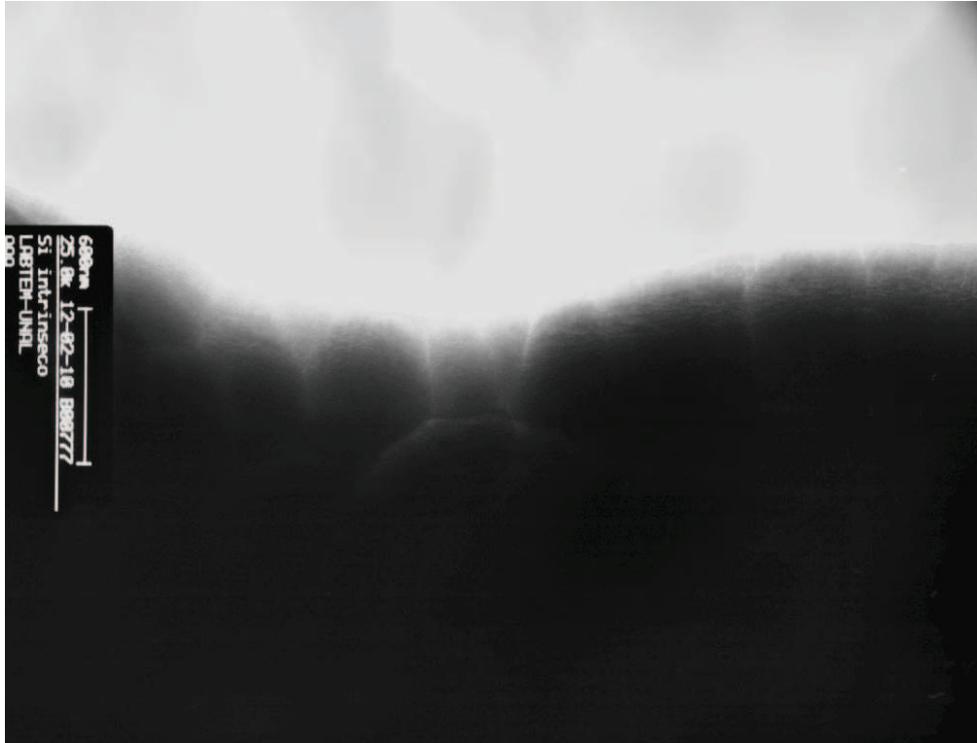


Figura 4.11. Micrografía TEM para la muestra de $\mu\text{c-Si:H}$ (0 ppm) mostrando el crecimiento de los granos microcristalinos.

Para el caso de la muestra de $\mu\text{c-Si:H}$ intrínseca (ver Figura 4.11) en las imágenes de TEM se evidencia nuevamente la presencia de granos columnares embebidos en una matriz amorfa; sin embargo se puede observar una disminución en la relación largo – ancho de los cristales, exhibiendo un crecimiento columnar de menor tamaño. Este hecho está asociado a la no presencia del boro y su incidencia en la formación de enlaces B – H.

Para el caso de la muestra de $\mu\text{c-Si:H}$ intrínseca se obtuvo valores para el tamaño de los granos entre 100 y 300 nm. Esto está en concordancia con los valores obtenidos para las muestras a partir de imágenes de SEM en la frontera de los granos con la superficie.

La variación en el tamaño y la característica columnar bien definida de los cristales durante los procesos de crecimiento del silicio, están asociados directamente a la relación $\text{SiH}_4 - \text{H}_2$ en la etapa de deposición [20]. El grupo de Shah *et al.* [20] muestran esquemáticamente la formación de los cristales en función de la concentración de silano durante la etapa de nucleación (ver Figura 4.12). A partir de esta figura se puede observar claramente una correspondencia de la forma de los cristales obtenidos a través de las medidas SEM y TEM (ver Figuras 4.8, 4.11) con la relación $\text{SiH}_4 - \text{H}_2$ usada para la deposición de las películas delgadas de $\mu\text{c-Si:H}$: 94 % H , 6 % SiH_4 .

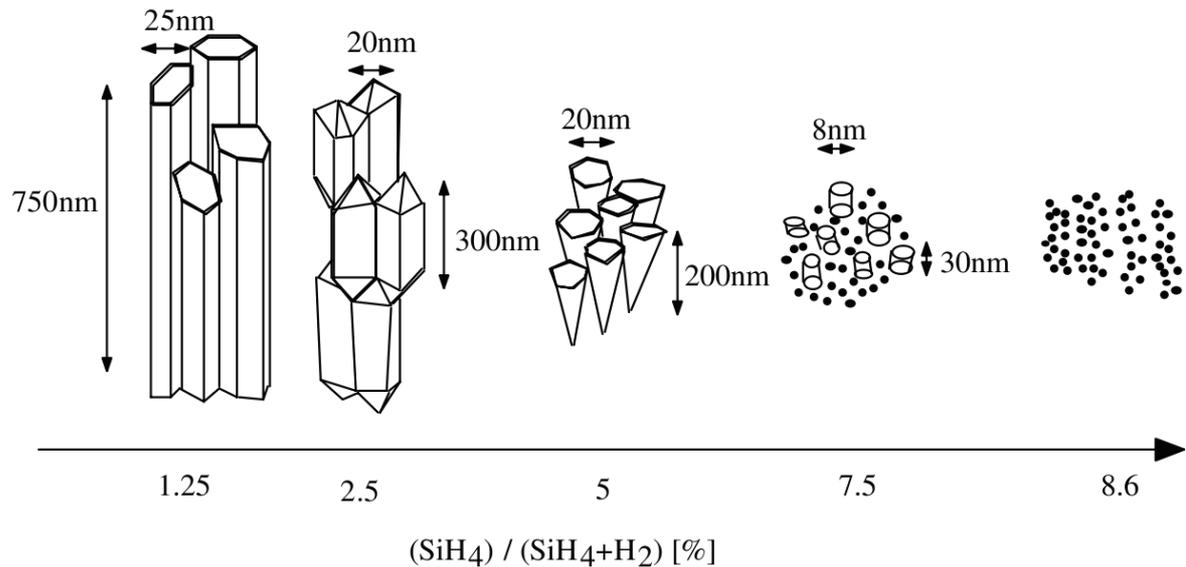


Figura 4.12. Diagrama esquemático de la variación de la microestructura del $\mu\text{c-Si:H}$ en función de la dilución del H_2 en el SiH_4 [20].

Modelo de Crecimiento

Las consideraciones para dar a entender los procesos de nucleación y crecimiento de los cristales de $\mu\text{c-Si:H}$ en competencia con la formación de la fase amorfa (a-Si:H) se encuentran en dependencia con la descomposición de las moléculas de SiH_4/H_2 dentro del plasma formado por la descarga; dicha descomposición de las moléculas se suceden por reacciones catalíticas debidas a energías térmicas involucradas durante la etapa de deposición.

Se ha reportado que las moléculas son excitadas a estados electrónicos más altos debido a las colisiones con electrones dentro del plasma [58] originando especies como SiH_3 , SiH_2 , SiH , H_2 y H .

Un diagrama esquemático mostrando las especies químicas involucradas dentro del plasma en el proceso de deposición del $\mu\text{c-Si:H}$ se observa en la Figura 4.13.

A continuación presentamos las consideraciones que proponemos y que posiblemente dan lugar al proceso de nucleación de nuestro material.

1. Especies involucradas en la formación de las películas:

- SiH_3 , SiH_2 , SiH , H_2 , H .

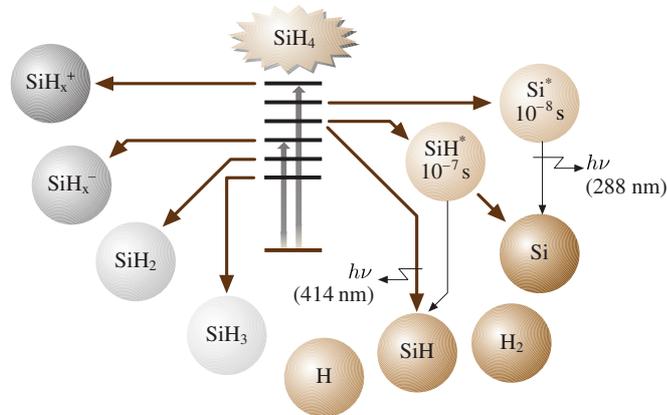


Figura 4.13. Diagrama esquemático de la disociación del SiH_4/H_2 en especies químicas en el plasma durante la deposición del $\mu\text{c-Si:H}$ [32].

2. Procesos involucrados en el crecimiento:

- Radicales libres – Difusión

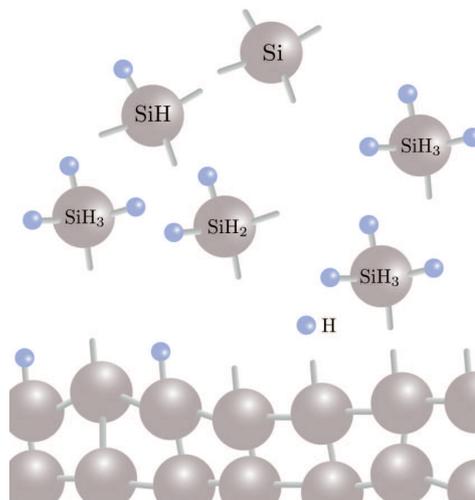


Figura 4.14. Esquema interacción radicales libres SiH_3 , SiH_2 , SiH , Si en la superficie durante el proceso de deposición del $\mu\text{c-Si:H}$.

Se debe reconocer que el proceso de nucleación del $\mu\text{c-Si:H}$ tiene lugar en la descomposición de las especies químicas generadas en el plasma, conocidas como radicales libres y responsables de los procesos de crecimiento de los cristales en medio de una matriz amorfa. En el diagrama de la Figura 4.14 se presenta de manera esquemática cómo radicales libres interactúan con la superficie estableciendo enlaces con átomos

de Si ya presentes o H como agente saturador de enlaces disponibles; teniendo en cuenta que las energías a partir de los procesos térmicos posibilitan la difusión de radicales SiH_3 , podemos suponer que estos actúan como centros de nucleación en la formación de nuevos enlaces dando como resultado el crecimiento de granos o cristales de silicio.

Un estudio detallado de las energías de enlace y las interacciones entre las especies involucradas será realizado en una etapa posterior a este trabajo.

- Formación enlaces boro y presencia complejos boro – hidrógeno

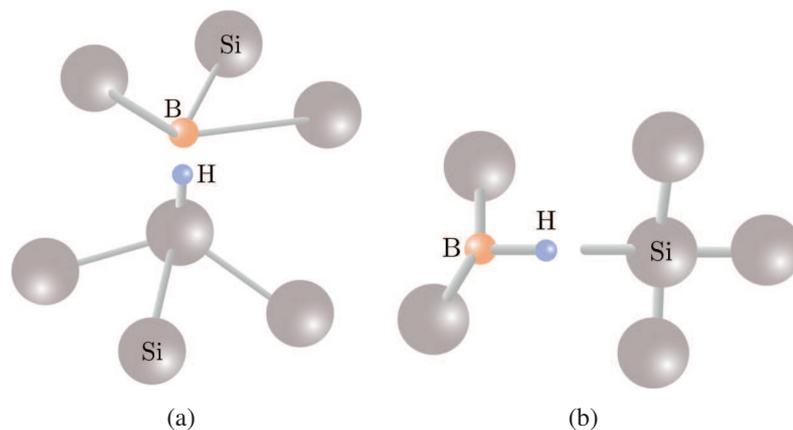


Figura 4.15. Esquema (a) complejo enlace boro – hidrógeno, (b) complejo boro – hidrógeno – silicio.

Otro elemento que debemos considerar en el proceso de nucleación del $\mu\text{-Si:H}$ es la posibilidad de encontrar enlaces complejos interactuando con los átomos de Si en dependencia de las energías involucradas.

En la Figura 4.15 (a) se muestra de manera esquemática un complejo B – H caracterizado por el enfrentamiento del H con el B. Este tipo de complejo afecta tanto las propiedades de transporte del material como el incremento en la densidad de defectos en la *gap* [59]; por otro lado, se pueden presentar complejos caracterizados por enlaces B – H – Si como se muestra en la Figura 4.15 (b). La mayoría de los complejos B – H – Si se encuentran presentes en la interfaz entre granos y/o en la fronteras de grano de los cristales embebidos en la matriz amorfa [52]. Lo anterior puede sugerir un crecimiento del cristal afectado por la presencia del boro, evidenciado en granos de mayor tamaño como se mostró en las imágenes de AFM (ver Figura 4.9).

- Saturación enlaces sueltos: *dangling bonds*

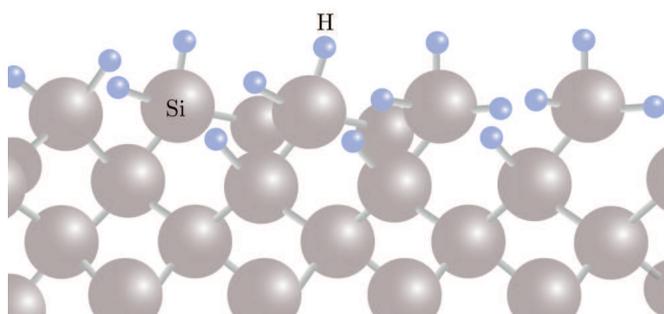


Figura 4.16. Diagrama esquemático indicando la saturación de enlaces sueltos por H.

Los *Dangling Bonds* son conocidos como enlaces sueltos o colgantes; es decir, enlaces incompletos y que no están asociados a otro silicio u otros elementos presentes en el proceso de deposición del material. Sin embargo, en nuestro caso, recordemos que el crecimiento del silicio microcristalino es favorecido por la dilución del hidrógeno en el silano: 94 % H – 6 % silano. 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. Su incorporación durante la deposición, o posterior a ella, inhibe la formación de estados donores (debidos principalmente a impurezas de oxígeno) o compensa el efecto debido a ellos.

La forma en que el hidrógeno se enlaza depende fuertemente de las condiciones de deposición, y su difusión es responsable de muchas de las propiedades electrónicas metaestables tanto en el a-Si:H como en el $\mu\text{c-Si:H}$ [60]. La difusión del hidrógeno se produce a través de la ruptura y subsiguiente re-formación de enlaces débiles de Si – Si [61]. En el $\mu\text{c-Si:H}$, más que en el a-Si:H , la difusión del hidrógeno se ve afectada, generalmente, por efectos de la microestructura. Los enlaces Si – H o Si – Si no tensionados, tienen una energía de ligadura demasiado alta como para que el hidrógeno los pueda romper; pero en cambio los enlaces de Si – Si altamente tensionados tienen energías suficientemente cercanas al potencial químico del hidrógeno como para que puedan ser disociados. Una alta dilución de hidrógeno en el plasma durante la deposición induce, además del efecto en la pasivación de defectos, una transición hacia materiales microcristalinos. De igual manera sugerimos que la ocupación del H compite con el posicionamiento del B en la formación de complejos B – H – Si, y por ende en el crecimiento del cristal.

3. Formación del cristal de $\mu\text{-Si:H}$

En la formación del cristal durante los procesos de nucleación del silicio suponemos una competencia de los desarrollos propuestos anteriormente mencionados. La difusión de los radicales libres resultantes de los procesos de descomposición de las especies en el plasma, dan origen a los centros de nucleación en los que se ve favorecido el crecimiento del cristal; una especie de competencia entre la ocupación del boro y el hidrógeno se produce beneficiando la generación de enlaces con el silicio y la reformación de nuevos enlaces durante el proceso de crecimiento del grano.

Como lo hemos mencionado a lo largo de este trabajo, la alta dilución de H contribuye significativamente en la transición amorfo – cristalino. Para diluciones intermedias se observa un crecimiento dendrítico en los cristales, mientras para altas diluciones las muestras presentan un crecimiento columnar. Las películas delgadas depositadas con diluciones intermedias han presentado mejores eficiencias en celdas solares, comparadas con las fabricadas usando altos niveles de dilución. Este hecho es interesante, considerando que los granos columnares (caso de alta dilución) podrían presentar una mejor adaptación para el transporte de portadores fotogenerados ya que ellos pueden moverse en los granos sin que las fronteras de grano obstruyan el transporte.

5. Conclusiones

1. El estudio de los espectros de transmisión de las muestras de $\mu\text{-Si:H}$ con diferentes concentraciones de boro (0, 50 y 75 ppm) permitió determinar los valores de las constantes ópticas asociadas a nuestro material. Se encontró que las muestras presentaban un espesor alrededor de los 650 nm y una variación en el índice de refracción asociada con la presencia de boro en el material: imperfecciones y vacíos producto de los procesos de nucleación.
2. El carácter microcristalino de las películas delgadas de $\mu\text{-Si:H}$ se pudo determinar inicialmente mediante medidas de difracción de rayos X. Los difractogramas de las muestras revelaron la presencia de tres picos de difracción correspondientes a los planos cristalográficos (111), (220) y (311), característicos del silicio cristalino. Se observó una orientación preferencial de crecimiento en el plano (220). Por otra parte, un aumento inicial en la intensidad del pico de difracción (orientación preferencial) con la introducción de boro y su posterior disminución con concentraciones mayores, sugiere una posible amorfización del silicio con el incremento de boro en el material.
3. Las medidas de SEM de la superficie y de la sección transversal realizadas a la muestra de $\mu\text{-Si:H}$ intrínseca mostraron una distribución homogénea del crecimiento de los granos sobre la superficie con diámetros del orden de 150 nm, y la presencia de granos columnares indicando la formación de una región microcristalina embebida en una matriz amorfa. A partir de medidas de AFM se observó un aumento en el tamaño de grano con el incremento en la concentración de boro en el material. Los valores obtenidos para las muestras de 0, 50 y 75 ppm fueron de aproximadamente 81, 198 y 240 nm, respectivamente.
4. Las medidas de TEM para la muestra de $\mu\text{-Si:H}$ intrínseca y de 50 ppm confirmaron la presencia de granos microcristalinos con forma columnar inmersos dentro de la región amorfa del material. En el caso de la muestra intrínseca se observó una disminución en la relación largo – ancho de los cristales comparada con la muestra compensada con boro. Lo anterior está asociado a la no presencia de boro y la incidencia en la formación de complejos B – H.
5. Se presentó un modelo para dar cuenta del crecimiento del $\mu\text{-Si:H}$ suponiendo que los radicales libres generados en la descomposición del SiH_4/H_2 en el plasma son los responsables del proceso de nucleación. El mencionado proceso tiene lugar debido a la interacción de los radicales libres con la superficie estableciendo enlaces con átomos de Si allí presentes, permitiendo nuevos enlaces y propiciando el crecimiento de granos cristalinos. No obstante,

la incorporación de boro estimula la presencia de enlaces complejos B – H, afectando las propiedades de transporte del material y la densidad de defectos en el *gap*.

6. Perspectivas

El desarrollo de este trabajo de investigación nos permitió conocer más en detalle el crecimiento del $\mu\text{-Si:H}$ con una forma columnar embebido en una matriz amorfa; un modelo de los procesos de nucleación nos acerca a entender un poco más a fondo los procesos físico – químicos que se presentan en la formación de los cristales bajo las condiciones de preparación consideradas.

Sin embargo se hace necesario realizar diferentes estudios que nos brinden información acerca de las energías de enlace y las interacciones que tienen lugar entre las especies químicas involucradas, en el proceso de crecimiento de las películas delgadas de $\mu\text{-Si:H}$.

Teniendo en cuenta lo anterior, y para dar continuidad con este trabajo, estudios de IR, XPS y Raman son necesarios para poder establecer con veracidad la validez del modelo propuesto.

A. Anexo: Preparación de la muestra para observación con TEM

La preparación de la muestra es un aspecto importante a considerar cuando se desean obtener imágenes por medio de un microscopio electrónico de transmisión. El objetivo es adelgazar la muestra lo suficiente para que ésta sea transparente a los electrones. A continuación se mencionan los instrumentos y se describe el proceso de preparación del material.

Los equipos necesarios para hacer la preparación de la muestra son: un cortador ultrasónico, una sierra de disco de diamante, una pulidora de disco, una pulidora cóncava y un sistema de pulido iónico de precisión, ver Figura A.1.

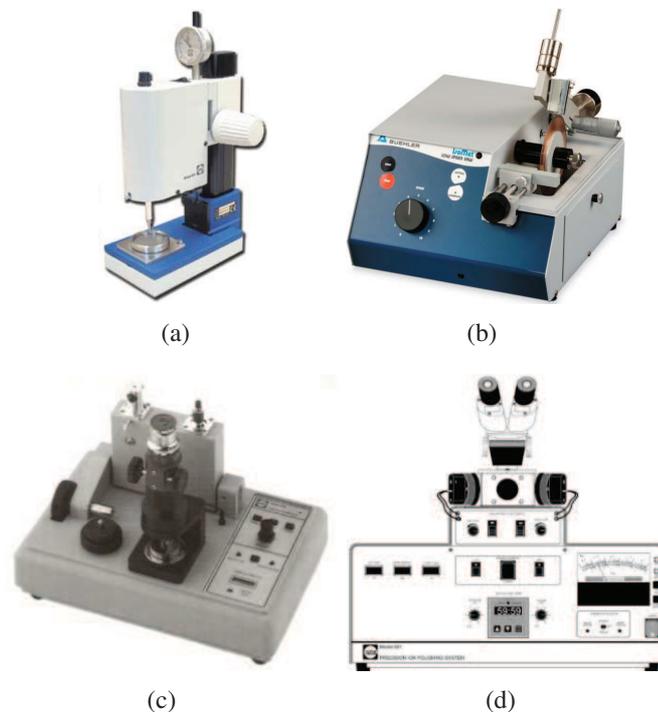


Figura A.1. Instrumentos utilizados para la preparación de la muestra. (a) Cortador ultrasónico, (b) sierra de disco de diamante, (c) pulidora cóncava, (d) sistema de pulido iónico [62, 63].

Seccionamiento transversal de la muestra

1. Utilizando el cortador ultrasónico con la herramienta de corte rectangular se seccionan tanto la muestra a estudiar como una delgada lámina de vidrio, paso 1 Figura A.2. Se requieren dos trozos de la muestra y cuatro de vidrio. Los trozos rectangulares de dimensión 4 mm × 5 mm se apilan por medio de resina Epoxi preservando el siguiente orden: las muestras se adhieren de forma que las caras que contienen la película queden enfrentadas y los trozos de vidrio (dos por cara) en las superficies libres de las muestras, paso 2 Figura A.2. Los trozos se introducen en el orden indicado en un molde de TeflonTM sometiéndolos a cierta presión y a una temperatura de 130 °C por diez minutos a fin de curar la resina, paso 3 Figura A.2.

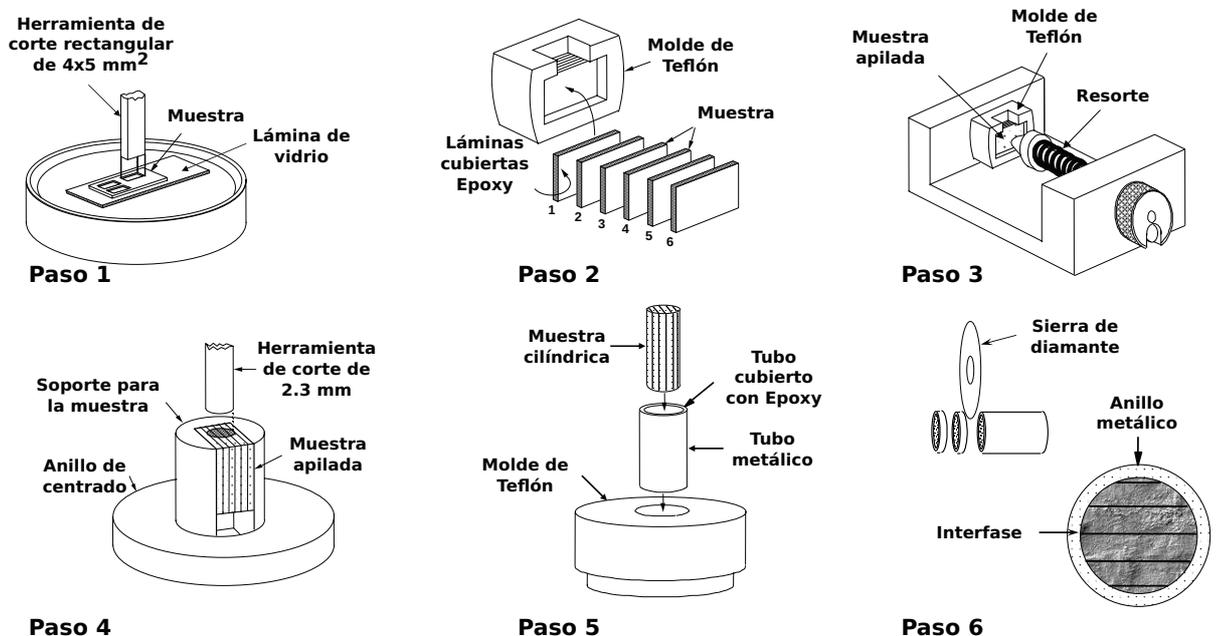


Figura A.2. Proceso de preparación de la muestra para ser observada mediante TEM [64].

2. De los trozos apilados y después de curada la resina, con el cortador ultrasónico y la herramienta de corte cilíndrica se extrae un cilindro con una base de 2,3 mm de diámetro, paso 4 Figura A.2. El cilindro se introduce en un tubo metálico de 3,0 mm de diámetro y se fija con resina Epoxy y se cura sobre una placa caliente a una temperatura de 130 °C, paso 5 Figura A.2.
3. Posteriormente, se rebana el tubo metálico con la sierra de disco de diamante. Así se obtienen discos con la interfaz muestra – resina – muestra sobre su superficie y con un espesor del orden de 150 μm listos para ser adelgazados y socavados, paso 6 Figura A.2.

Adelgazado del disco

4. Esta etapa del proceso se inicia con un pre – adelgazamiento mecánico del disco utilizando un disco de pulido. Además del pre – adelgazamiento, se busca dejar uniformes y paralelos los lados de la muestra, removiendo las imperfecciones o asperezas generados por la sierra, reduciendo el tiempo de pulido iónico. El espesor del disco se encuentra en el orden de 100 μm con una precisión de 5 μm .
5. Posteriormente, se socava el centro del disco con la pulidora cóncava reduciendo el espesor de 100 μm a unos cuantos micrómetros en un tiempo aproximado de 20 minutos. De esta forma se obtiene una superficie suave, libre de irregularidades y más cerca de ser un material transparente a los electrones.
6. Por último, la muestra se introduce en el Sistema de pulido iónico de precisión donde se busca bombardearla con un rayo de iones energéticos a fin de remover materia de la superficie blanca y conseguir una superficie transparente al electrón. Las especificaciones con las que se trabajó el pulidor iónico fueron:
 - Cañón de iones: 5 keV
 - Ángulo de 4°
 - Presión de 5×10^{-2} Pa
 - Rotación de la muestra 2,5 rpm
 - Tiempo de pulido 2 h

Así se obtiene un disco delgado de material de 3,0 mm de diámetro listo para ser puesto en el porta muestras. El equipo utilizado para la observación fue un Microscopio electrónico digital de transmisión marca FEI modelo TECNAI 20 TWIN de 200 kV.

B. Anexo: Publicación generada a partir de este trabajo

Nano – columnar grain growth structure of boron – compensated silicon thin films by transmission electron microscopy.

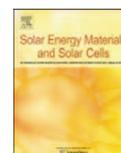
A. Dussan, Heiddy P. Quiroz, J.G. Martínez A.

Solar Energy Materials and Solar Cells 100 (2012) 53-56.



Contents lists available at ScienceDirect

Solar Energy Materials & Solar Cells

journal homepage: www.elsevier.com/locate/solmat

Nano-columnar grain growth structure of boron-compensated silicon thin films by transmission electron microscopy

A. Dussan*, Heiddy P. Quiroz, J.G. Martínez A.

Department of Physics, Universidad Nacional de Colombia, No. 45-03 Ciudad Universitaria, Bogotá, Colombia

ARTICLE INFO

Available online 8 May 2011

Keywords:

Growth
TEM
Silicon

ABSTRACT

Here in we present a study of the influence of Boron concentration upon the growth, and structural properties of hydrogenated nano and microcrystalline silicon thin films. The films were deposited in a RF plasma reactor using a mixture of silane and diborane as reactive gas, both highly diluted in hydrogen. The Boron concentration in the reactive gas was modified from 0 to 100 ppm. Increased concentration of Boron induces a change in the amorphous–crystalline transition, showing an increase in the crystal volume fraction (X_c) of the samples with concentrations from 0–75 ppm; whereas, there is a decrease of this parameter for the Boron concentration at 100 ppm. This fact is related to amorphization of the material for higher doping concentrations. A grain type with columnar structure embedded in an amorphous matrix was observed via electron microscopy micrographs and SEM images. A correlation between morphological properties and defects in the material at the grain boundaries of the columnar grains were also studied.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the recent years, silicon, as the second most abundant element on earth has been the center of attention in the development of photovoltaic materials, large-format display devices, single electrical transistors, micro-electromechanical systems, resonant-tunneling diodes, and superlattice devices [1,2]. Microcrystalline silicon is considered as one of the most promising new thin-film silicon solar cell material in the photovoltaic industry. Their promise lies in the hope of achieving high conversion efficiencies at relatively low manufacturing costs mostly because of the low temperatures at which microcrystalline silicon is grown.

Reports from Refs. [3,4] show that through different preparation methods like plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), hot-wire CVD (HWCVD), thermal plasma technique, etc., we can obtain hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) and hydrogenated nano- and microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$).

Nanocrystalline silicon is an absorber material crucial to obtain thin-film silicon tandem solar cells with higher efficiencies. This material is conventionally produced by direct plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), based on the dissociation of silane (SiH_4) and hydrogen (H_2) in radiofrequency (rf) plasma. During recent decades, the plasma deposition parameter regime has been explored intensively to improve the

quality of nc-Si:H and increase its deposition rate [5]. The desired formation of nanocrystallites occurs under growth conditions close to the transition regime. The high growth-rate parameter space of this regime, characterized by high pressure, high rf power, and low substrate temperature promotes secondary gas-phase reactions.

However, in the limit among the amorphous, the mono-crystalline, and the microcrystalline, we can find other intermediate forms, like polymorphic, poly and protocrystalline forms. Profound studies of their optical, electrical, and transport properties have been reported by several research groups [6–8]. Studies of the growth and the nucleation processes of these materials have not been entirely explored.

On the other hand, it has also been reported that the structure and performance of the films can be changed by the addition of impurities like doping in the material; making this an interesting field of research [9,10]. For $\mu\text{c-Si:H}$, it has been found that adding boron influences the optimal results of their optical properties and electronic structure. Evidence of decreased defects in the material as a consequence of the compensation state of the boron was reported in a previous work [11].

In this paper, we focused on the growth of $\mu\text{c-Si:H}$ thin films deposited by PECVD technique using silane (SiH_4) diluted in hydrogen and diborane (B_2H_6) as a doping gas. Quantification of the crystalline fraction (X_c) and identification of the microcrystalline character in the samples were found through Raman spectroscopy and X-ray diffraction measurements, respectively. A grain with columnar-type structure embedded in an amorphous matrix

* Corresponding author. Fax: +57 1 3165135.

E-mail address: adussanc@unal.edu.co (A. Dussan).

was observed via transmission electron microscopy (TEM) micrographs and SEM images.

2. Experimental

The $\mu\text{-Si:H(B)}$ samples were prepared in an HF-PECVD capacitor coupled reactor working at a frequency of 50 MHz. The 200 mm diameter electrodes were 13.5 mm apart from each other. A description of the characteristics and the operational conditions of the reactor was reported elsewhere [12]. Corning 7059 glass was used as a substrate and the deposition temperature was 150 °C. The size of the Corning glass substrates was 75×25 mm. The reaction gas was a mixture of 94% hydrogen and 6% silane, containing diborane in the range of 0–100 ppm. The total flux and pressure were kept constant at 20 sccm and 4.5×10^{-1} Torr, respectively.

The Raman spectra of the $\mu\text{-Si:H(B)}$ was measured using a Micro-Raman at the Ecole Polytechnique Laboratory in France. The laser power used for these measurements was 20 mW, using a 10X target and 3 min time exposure. All Raman spectra were measured at room temperature.

The study of the morphological properties, topography, and RMS roughness was carried out using a Park Scientific AFM microscope. Micro-crystallinity of the samples was confirmed by X-ray diffraction (XRD) studies. The X-ray diffraction spectra were collected by a Phillips diffractometer (goniometer PW 1820). High energy transmission electron microscopy is an observation technique, used in the micro structural characterization, (diffraction patterns), and determination of chemical composition (EDS). For TEM measurements, we used the digital Electron Microscope of Transmission (Tecnica20-FEI).

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the Raman spectra for two different degrees of compensation in the $\mu\text{-Si:H}$ samples. Doping concentration ranged between 0 (intrinsic) and 100 ppm for the $\mu\text{-Si:H}$ samples. In this figure, the Raman spectrum corresponding to the intrinsic $\mu\text{-Si:H}$ and with a doping concentration of 50 ppm is shown. Fig. 1 shows a wide shoulder centered around 480 cm^{-1} , characteristic of a-Si:H and a line of the transverse optical mode (TO) centered around 520 cm^{-1} that is attributed to the crystalline silicon [13].

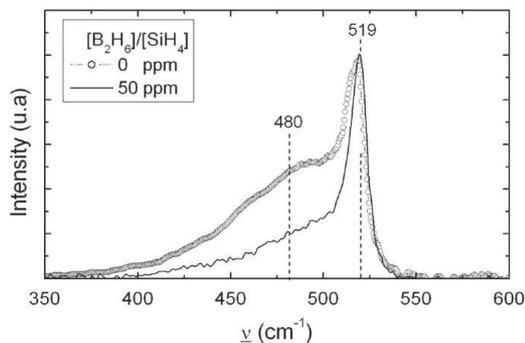


Fig. 1. Fraction of crystalline volume (X_c) deduced by the Raman spectrum as a function of the diborane concentrations for $\mu\text{-Si:H}$ samples (intrinsic and 50 ppm).

In this figure (Fig. 1), it can be clearly seen that for intrinsic microcrystalline silicon the wide region is dominated to the peak indicating that the sample structure is dominated by the amorphous phase; while for the $\mu\text{-Si:H}$ sample doped with 50 ppm a significant decrease is evident in the amorphous contribution and on a defined band in the crystalline peak. This decrease in the amorphous compound is due to the incorporation of B atoms in the silane dilution, showing an increase in the crystalline volume fraction.

To calculate the crystalline volume fraction (X_c), we used Eq. (1). The amorphous peak was fixed at 480 cm^{-1} , while the crystalline peak was fixed at 519 cm^{-1} . However, to obtain a good fit in the Raman spectrum, it was necessary to include a third centered line around 510 cm^{-1} . This last peak is attributed to stress in the Si–Si links at the grain boundary [14].

$$V_f = \frac{(I_{520} + I_{510})}{(I_{520} + I_{510} + \gamma I_{480})} \quad (1)$$

where I_{520} , I_{480} correspond to the peak crystalline and amorphous intensities, respectively. The γ parameter is related to the differences among the cross sections of the Raman scattering of the amorphous and crystalline silicon; it usually takes a value of 0.8 [15]. The third line centered around 510 cm^{-1} recently reported [16] in getting a good fit of the Raman spectrum for $\mu\text{-Si:H}$ samples doped with Boron.

Fig. 2 shows the crystalline volume fraction estimated from the Raman spectrum for the set of $\mu\text{-Si:H}$ samples in function of the concentration of B. Note that increasing the doping concentration from 0 to 50 ppm causes a rise in the X_c and then it decreases with higher concentrations until a value around 52%. This behavior has been reported [10] in $\mu\text{-Si:H}$ samples doped with diborane (deposited via PECVD technique) by changing the concentration between 100 and 5000 ppm, where the doping increase is produced by amorphization in the material, causing a reduction in the crystalline volume. The group of Brogueira et al. [16] reported similar behavior of $\mu\text{-Si:H}$ in samples deposited by the HWCVD technique using trimethyl-boron ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$) as dopant.

Fig. 3 shows the X-ray diffraction spectra obtained for intrinsic and doped $\mu\text{-Si:H}$ when sample changes from 25 to 75 ppm. The XRD spectrum of the c-Si appears as reference at the bottom of the graph. A clear microcrystalline structure may be observed in all the samples (Fig. 3), with a preferential (2 2 0) orientation on the plane. The grain size value was also obtained from the diffraction spectra, using the Debye–Sherrer equation [17]. In this

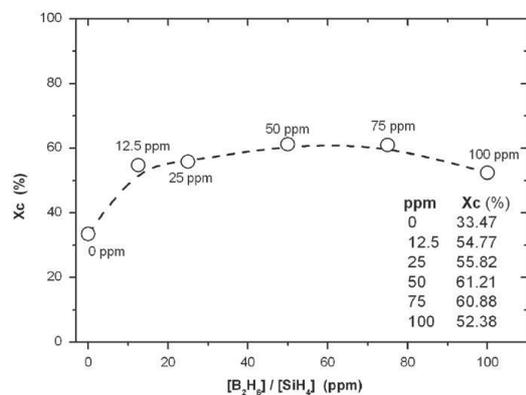


Fig. 2. Fraction of the crystalline volume (X_c) is deduced from the Raman spectrum in function of the $[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]$ doping ratio for $\mu\text{-Si:H}$ samples (B). The dotted line is a guide to the identification.

case, the crystal size values obtained were a mean of 14 nm (Table 1).

It is observed that microcrystalline silicon is formed by both crystalline and amorphous silicon parts. Growth conditions that favor the formation of crystalline part in the material, with a highly crystalline volume fraction (Xc) are formed during crystalline fabrication columnar grains.

The columnar crystal grains are an inhomogeneous embedded amorphous matrix. From Fig. 4, $\mu\text{c-Si:H}$ samples show the

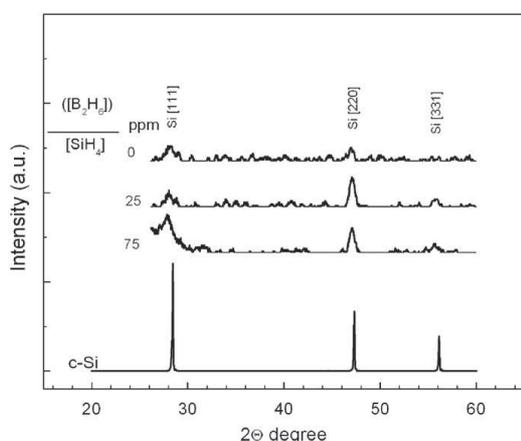


Fig. 3. XRD Spectra of different boron-doped $\mu\text{c-Si:H}$ films. The spectra are arbitrarily shifted vertically for the sake of clarity.

Table 1

Structural parameter of the boron-doped microcrystalline silicon samples; Z_{XRD} : grain size using the Debye–Scherrer equation.

Ratio $[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]$ (ppm)	0	12.5	50	100
$Z_{\text{XRD}}(\text{\AA})$	138	107	148	185

formation of the columnar structural grains and an amorphous silicon part. In this figure, both regions are indicated. Changes in crystalline volume fraction depend on the deposition conditions with hydrogen dilution in the growth process. Properties and the nucleation mechanism of microcrystalline silicon are not well understood. Defects such as dangling bonds, material impurities, and stress are relevant components in the formation of crystal during the growth process. Nucleation implies the phase transition of size characteristic of the silicon cluster.

With the columnar grain shape observed as shown in Fig. 4, conical crystal shapes were also observed. It has been reported in Ref. [18] that conical grains could lead to the optical and electric field concentration and influence the function of PV cells.

Fig. 5 shows cross-sectional TEM images for the intrinsic silicon samples and silicon with 50 ppm boron doping concentration. From this figure (Fig. 5), we can clearly identify the presence of a column growing in the material characterized by immersion in an amorphous matrix. For the intrinsic microcrystalline silicon (Fig. 5(b)), the columnar structure is marked by grain size in the order of 150 nm, overlapping with the amorphous part of the material. $\mu\text{c-Si:H}$ is formed by both crystalline and amorphous silicon.

The columnar crystalline grains are not perfectly singular crystals; however, but it is possible to look at the crystals characterized by rectangular shapes that can be filled with either amorphous silicon or a void, depending on growth conditions and substrate material. Fig. 5(a) shows a reduction in the amorphous part when introducing diborane at 50 ppm, characterizing the growth in narrow columns, surrounding 50 nm. In this section of the figure, the columnar and amorphous regions are also indicated.

4. Conclusion

In this paper, we present a study of the effect of boron micro-doping on the structure of hydrogenated microcrystalline silicon thin films using various concentrations of diborane. We found that increased boron in the material produces an increase in the morphological properties. The size of the crystal was affected by deposition parameters and hydrogen dilution. It was observed

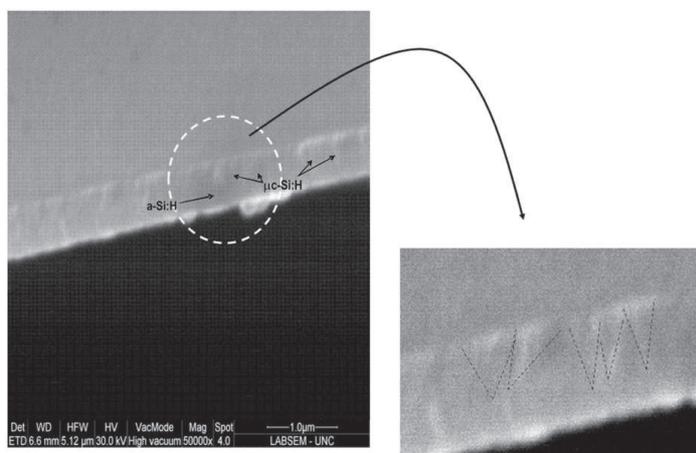


Fig. 4. Cross-sectional Scanning Electron Micrograph of intrinsic microcrystalline silicon samples. The figure inset shows a circle region indicating the presence of columnar grain crystal.

56

A. Dussan et al. / Solar Energy Materials & Solar Cells 100 (2012) 53–56

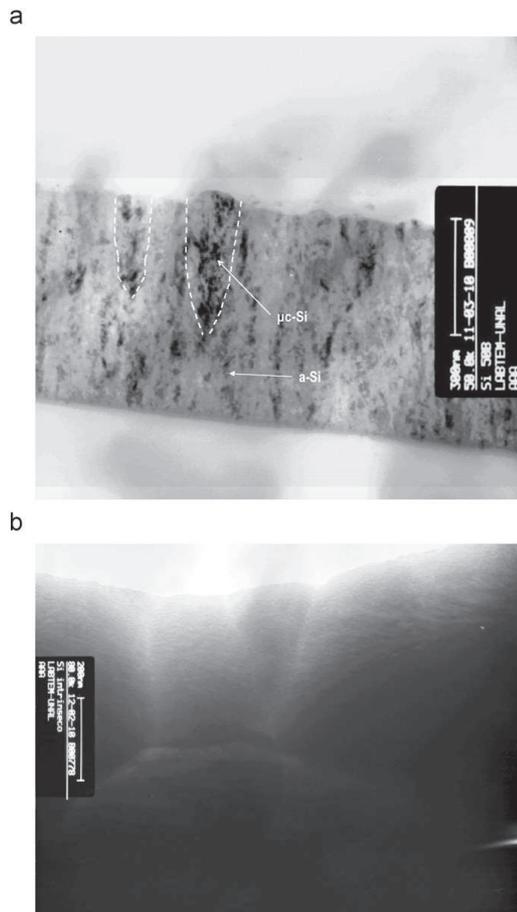


Fig. 5. Transmission electron micrograph (TEM) of microcrystalline silicon growth; (a) intrinsic and (b) boron-doped at 50 ppm. The scale bar shown in the picture is 200 nm.

that the increased concentration of Boron induces a change in the amorphous-crystalline transition, showing an increase in X_c of the samples with concentrations from 0–75 ppm, whereas there is a decrease of this parameter for the Boron concentration at 100 ppm. This fact is related to amorphization of the material for higher doping concentrations. The columnar structure crystalline

grains for intrinsic hydrogenated microcrystalline silicon and silicon thin films doped with Boron was observed. The columnar crystal grains were an inhomogeneous embedded amorphous matrix.

Acknowledgments

This work was partially financed by Universidad Nacional de Colombia—DIB (Quipu 201010013395).

References

- [1] Atif Mossad Ali, Origin of photoluminescence in nanocrystalline Si:H films, *Journal of Luminescence* 126 (2007) 614–622.
- [2] Koel Adhikary, Swati Ray, Characteristics of p-type nanocrystalline silicon thin films developed for window layer of solar cells, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 2289–2294.
- [3] Q.F. Wang, X.P. Xiao, T.S. Wang, N.X. Song, W. Chen, T.F. Jing, A nanocrystalline grain oriented silicon steel prepared severe plastic deformation, *Materials Science and Engineering A* 438–440 (2006) 403–406.
- [4] R.E.I. Schropp, J.K. Rath, H. Li, Growth mechanism of nanocrystalline silicon at the phase transition and its application in thin film solar cells, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 760–764.
- [5] M. Kondo, T. Matsui, Y. Nasuno, H. Sonobe, S. Shimizu, Key issues for fabrication of high quality amorphous and microcrystalline silicon solar cells, *Thin Solid Films* 501 (2006) 243.
- [6] A. Dussan, R.H. Buitrago, Transport mechanism in lightly doped hydrogenated microcrystalline silicon thin films, *Journal of Applied Physics* 97 (3) (2005).
- [7] C. Longeaud, J.A. Schmidt, R.R. Koropecski, Determination of semiconductor band gap state parameters from photoconductivity measurements. II. Experimental Results, *Physical Review B* 73 (2006) 235317.
- [8] G. Ambrosone, U. Coscia, R. Murri, N. Pinto, M. Ficcadenti, L. Morresi, Structural, optical and electrical characterizations of $\mu\text{c-Si:H}$ films deposited by PECVD, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 87 (2005) 375–386.
- [9] C. Voz, D. Peiro, M. Fonrodona, D. Soler, J. Bertomeu, J. Andreu, Microdoping compensation of microcrystalline silicon obtained by hot-wire chemical vapour deposition, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 63 (2000) 237–246.
- [10] R. Saleh, N.H. Nickel, Raman spectroscopy of B-doped microcrystalline silicon films, *Thin Solid Films* 427 (2003) 266–269.
- [11] A. Dussan, R.R. Koropecski, J.A. Schmidt, R. Arce, Hydrogen isotopic substitution experiments in nanostructured porous silicon, *Revista Mexicana de Fisica* 53 (7) (2007) 253–255.
- [12] S.B. Concari, R.H. Buitrago, M.T. Gutierrez, J.J. Gandia, Electric transport mechanism in intrinsic and p-doped microcrystalline silicon thin films, *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 2417.
- [13] R.E.I. Schropp, M. Zeman, *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar cells: Modeling, Materials and Device Technology*, Kluwer Academic Publishers, KAP, London, 5 (1998) 232.
- [14] Z. Iqbal, S. Veprek, A.P. Webb, P. Capezzuto, Raman scattering from small particle size polycrystalline silicon, *Solid State Communications* 37 (1981) 993.
- [15] A.T. Vautsas, M.K. Hatalis, J.B. Boyce, A. Chiang, Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by lowpressure chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics* 78 (1995) 6999.
- [16] P. Brogueira, V. Chu, A.C. Ferro, J.P. Conde, J. Va., Doping of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by hot-wire chemical vapor deposition using phosphine and trimethylboron, *Science Technology Part A* (1997) 2968.
- [17] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison Wesley, Reading, MA, 1978, p. 283.
- [18] J. Kocka, T. Mates, H. Stuchlikova, J. Stuchlik, A. Fejfar, Characterization of grain growth, nature and role of grain boundaries in microcrystalline silicon - review of typical features, *Thin Solid Films* 501 (2006) 107–112.

Bibliografía

- [1] KONDO, M. y MATSUDA, A. *Novel aspects in thin film silicon solar cells-amorphous, microcrystalline and nanocrystalline silicon*. Thin Solid Films, **Vol 457(1)**, págs. 97 – 102, 2004. The 16th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM-16).
- [2] FEJFAR, A., MATES, T., CERTÍK, O., REZEK, B., STUHLÍK, J., PELANT, I. y KOCKA, J. *Model of electronic transport in microcrystalline silicon and its use for prediction of device performance*. Journal of Non-Crystalline Solids, **Vol 338 - 340(0)**, págs. 303 – 309, 2004. Proceedings of the 20th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors.
- [3] VEPREK, S. y MARECEK, V. *The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport*. Solid-State Electronics, **Vol 11(7)**, pág. 683, 1968.
- [4] USUI, S. y KIKUCHI, M. *Properties of heavily doped GD-Si with low resistivity*. Journal of Non-Crystalline Solids, **Vol 34(1)**, págs. 1 – 11, 1979.
- [5] SHAH, A. V., SCHADE, H., VANECEK, M., MEIER, J., VALLAT-SAUVAIN, E., WYRSCH, N., KROLL, U., DROZ, C. y BAILAT, J. *Thin-film silicon solar cell technology*. Prog. Photovolt: Res. Appl, **Vol 12**, págs. 113 – 142, 2004.
- [6] TORRES, P., MEIER, J., KROLL, U., BECK, N., KEPNER, H., SHAH, A. y MALANG, U. *Fast deposited microcrystalline silicon solar cells*. En *26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, CA*, págs. 711 – 714, 1997.
- [7] GRAF, U. S., MEIER, J. y SHAH, A. *Microcrystalline silicon for solar cells, deposited at high rate by VHF-GD at high pressure*, 2000. Université de Neuchâtel, Pre-print.
- [8] VALLAT-SAUVAIN, E., SHAH, A. y BAILAT, J. *Advances in microcrystalline silicon solar cell technologies*. En *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*, editado por POORTMANS, J. y ARKHIPOV, V., Wiley series in materials for electronic and optoelectronic applications, págs. 133 – 172. Wiley, Chichester, 2006.
- [9] MEIER, J., FLUCKIGER, R., KEPNER, H. y SHAH, A. *Complete microcrystalline p-i-n solar cell-crystalline or amorphous cell behavior?* Applied Physics Letters, **Vol 65(7)**, págs. 860 – 862, 1994.
- [10] ZHANG, X. G. *Electrochemistry of Silicon and its Oxides*. Kluwer Academic, 2001.

- [11] LEHMANN, V. *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*. Wiley-VCH Verlag, 2002.
- [12] KOCKA, J., MATES, T., STUCHLIKOVA, H., STUCHLIK, J. y FEJFAR, A. *Characterization of grain growth, nature and role of grain boundaries in microcrystalline silicon - Review of typical features*. *Thin Solid Films*, **Vol 501(1-2)**, págs. 107 – 112, 2006.
- [13] OSAMU, O. *Compound Semiconductor Bulk Materials and Characterizations*. World Scientific, New Jersey, 2007.
- [14] KAKIMOTO, K. *Czochralski silicon single crystals for semiconductor and solar cell applications*. En *Springer Handbook of Crystal Growth*, editado por DHANARAJ, G., BYRAPPA, K., PRASAD, V. y DUDLEY, M., págs. 231 – 243. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [15] OISHI, S. *Crystal growth of gemstones*. En *Crystal Growth Technology*, editado por BYRAPPA, K., OHACHI, T., MICHAELI, W., WARLIMONT, H. y WEBER, E., págs. 561 – 580. William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2003.
- [16] BUBE, R. H. *Photovoltaic Materials*, Vol 1 de *Properties of semiconductor materials*. Imperial College Press, Singapore, 1998.
- [17] SCHROPP, R. E. I. y ZEMAN, M. *Amorphous and microcrystalline silicon solar cells: Modeling, materials and device technology*. Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [18] VETTERL, O., FINGER, F., CARIUS, R., HAPKE, P., HOUBEN, L., KLUTH, O., LAMBERTZ, A., MÜCK, A., RECH, B. y WAGNER, H. *Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **Vol 62**, págs. 97 – 108, 2000.
- [19] HOUBEN, L., LUYSBERG, M., HAPKE, P., VETTERL, O., FINGER, F., CARIUS, R. y WAGNER, H. *Morphological and crystallographic defect properties of microcrystalline silicon: a comparison between different growth modes*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **Vol 227 - 230, Part 2(0)**, págs. 896 – 900, 1998.
- [20] SHAH, A., MEIER, J., VALLAT-SAUVAIN, E., WYRSCH, N., KROLL, U., DROZ, C. y GRAF, U. *Material and solar cell research in microcrystalline silicon*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **Vol 78**, págs. 469 – 491, 2003.
- [21] MATES, T., BRONSVELD, P. C. P., FEJFAR, A., REZEK, B., KOCKA, J., RATH, J. K. y SCHROPP, R. E. I. *Detailed structural study of low temperature mixed-phase Si films by X-TEM and ambient conductive AFM*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **Vol 352**, págs. 1011 – 1015, 2006.

- [22] CHEN, Y., WANG, J., LU, J., ZHENG, W., GU, J., YANG, S. y GAO, X. *Microcrystalline silicon grown by VHF PECVD and the fabrication of solar cells*. Solar Energy, **Vol 82(11)**, págs. 1083 – 1087, 2008.
- [23] REYNOLDS, S. *Carrier mobility, band tails and defects in microcrystalline silicon*. J. Phys, **Vol 253**, 2010.
- [24] ZEMAN, M. *Advanced amorphous silicon solar cell technologies*. En *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*, editado por POORTMANS, J. y ARKHIPOV, V., Wiley series in materials for electronic and optoelectronic applications, págs. 173 – 236. Wiley, Chichester, 2006.
- [25] MUKHOPADHYAY, S., CHOWDHURY, A. y RAY, S. *Nanocrystalline silicon: A material for thin film solar cells with better stability*. Thin Solid Films, **Vol 516**, págs. 6824 – 6828, 2008.
- [26] DUSSAN, A., BUITRAGO, R. H. y KOROPECKI, R. R. *Microcrystalline silicon thin films: A review of physical properties*. Microelectronics Journal, **Vol 39**, págs. 1292 – 1295, 2008. Papers CLACSA XIII, Colombia 2007.
- [27] RAY, S., MUKHOPADHYAY, S., JANA, T. y CARIUS, R. *Transition from amorphous to microcrystalline Si:H: effects of substrate temperature and hydrogen dilution*. Journal of Non-Crystalline Solids, **Vol 299-302, Part 2**, págs. 761 – 766, 2002. 19th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors.
- [28] KLEIN, S., FINGER, F., CARIUS, R. y STIEBIG, H. *Light-induced degradation of microcrystalline silicon thin-film solar cells prepared by hot-wire CVD*. En *Proceedings of the 19th EU Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, June 2004*, págs. 1579 – 1582, 2004.
- [29] YAN, B., YUE, G., OWENS, J., YANG, J. y GUHA, S. *Light-induced metastability in hydrogenated nanocrystalline silicon solar cells*. Applied Physics Letters, **Vol 85**, págs. 1925 – 1927, 2004.
- [30] AMBROSONE, G., COSCIA, U., MURRI, R., PINTO, N., FICCADENTI, M. y MORRESI, L. *Structural, optical and electrical characterizations of $\mu\text{c-Si:H}$ films deposited by PECVD*. Solar Energy Materials & Solar Cells, **Vol 87(1-4)**, págs. 375 – 386, 2005.
- [31] FISCHER, D., DUBAIL, S., SELVAN, J., VAUCHER, N., PLATZ, R., HOF, C., KROLL, U., MEIER, J., TORRES, P., KEPPNER, H., WYRSCH, N., GOETZ, M., SHAH, A. y UFERT, K.-D. *The "micromorph" solar cell: extending a-Si:H technology towards thin film crystalline silicon*. En *Photovoltaic Specialists Conference. Conference Record of the Twenty Fifth IEEE*, 1996.
- [32] MATSUDA, A. *Microcrystalline silicon.: Growth and device application*. Journal of Non-Crystalline Solids, **Vol 338-340(0)**, págs. 1 – 12, 2004. Proceedings of the 20th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors.

- [33] GÓMEZ-ALEIXANDRE, C. y CASTANEDA, S. I. *Preparación de recubrimientos mediante deposición química en fase vapor (CVD)*. En *Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, Propiedades y Aplicaciones*, editado por ALBELLA, J. M., págs. 239 – 261. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2003.
- [34] GORDILLO, F. J. y SÁNCHEZ, O. *Técnicas de CVD asistidas por plasma (PECVD) y láser*. En *Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, Propiedades y Aplicaciones*, editado por ALBELLA, J. M., págs. 263 – 289. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2003.
- [35] FEWSTER, P. F. *Crystalline layer structures with X-Ray diffractometry*. En *Springer Handbook of Crystal Growth*, editado por DHANARAJ, G., BYRAPPA, K., PRASAD, V. y DUDLEY, M., págs. 1405 – 1423. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [36] CULLITY, B. D. y STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice Hall, New Jersey, 3ª ed^{ón}., 2001.
- [37] GARCÍA, M. y EWERT, J. *Introducción a la física moderna*. UNIBIBLOS, Bogotá, 3ª ed^{ón}., 2006.
- [38] MARTÍN, J. A. *La microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas*. En *Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, Propiedades y Aplicaciones*, editado por ALBELLA, J. M., págs. 495 – 513. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2003.
- [39] SCHRODER, D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.
- [40] EGERTON, R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy. An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer, New York, 2005.
- [41] GOODHEW, P. J., HUMPHREYS, J. y BEANLAND, R. *Electron Microscopy and Analysis*. Taylor & Francis, London, 2001.
- [42] JOHNSON, D., HILAL, N. y BOWEN, W. R. *Basic principles of atomic force microscopy*. En *Atomic Force Microscopy in Process Engineering: An introduction to AFM for Improved Processes and Products*, editado por BOWEN, W. R. y HILAL, N., págs. 2 – 30. Butterworth - Heinemann, Elsevier, Oxford, 2009.
- [43] MAGONOV, S. N. y WHANGBO, M. H. *Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis*. VHC, New York, 1996.
- [44] KASAP, S., KOUGHIA, C., SINGH, J., RUDA, H. y O'LEARY, S. *Optical properties of electronic materials: Fundamentals and characterization*. En *Springer Handbook of Electronic*

- and Photonic Materials*, editado por KASAP, S. y CAPPER, P., págs. 47 – 77. Springer US, 2007.
- [45] SHALIMOVA, K. V. *Física de los Semiconductores*. Editorial Mir, Moscú, 1975.
- [46] SWANEPOEL, R. *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, **Vol 16(12)**, pág. 1214, 1983.
- [47] NEAMEN, D. *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*. McGraw-Hill, 3^a ed^{ón}., 2003.
- [48] AGULLÓ-RUEDA, F. y SERNA, R. *Métodos ópticos*. En *Láminas Delgadas y Recubrimientos. Preparación, Propiedades y Aplicaciones*, editado por ALBELLA, J. M., págs. 365 – 388. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2003.
- [49] KUBINYI, M., BENKÖ, N., GROFCSIK, A. y JONES, W. J. *Determination of the thickness and optical constants of thin films from transmission spectra*. Thin Solid Films, **Vol 286(1-2)**, págs. 164 – 169, 1996.
- [50] VASILIEF, I. *QtiPlot - Data Analysis and Scientific Visualisation*. (Versión 0.9.8.9). <http://soft.proindependent.com/qtiplot.html>.
- [51] FATHI, E., VYGRANENKO, Y., VIEIRA, M. y SAZONOV, A. *Boron-doped nanocrystalline silicon thin films for solar cells*. Applied Surface Science, **Vol 257(21)**, págs. 8901 – 8905, 2011.
- [52] CHEN, H., GULLANAR, M. y SHEN, W. *Effects of high hydrogen dilution on the optical and electrical properties in B-doped nc-Si:H thin films*. Journal of Crystal Growth, **Vol 260(1-2)**, págs. 91 – 101, 2004.
- [53] TORRES, J., CISNEROS, J., GORDILLO, G. y ALVAREZ, F. *A simple method to determine the optical constants and thicknesses of Zn_xCd_{1-x}S thin films*. Thin Solid Films, **Vol 289(1-2)**, págs. 238 – 241, 1996.
- [54] SALEH, R. y NICKEL, N. *Raman spectroscopy of B-doped microcrystalline silicon films*. Thin Solid Films, **Vol 427(1-2)**, págs. 266 – 269, 2003. Proceedings of Symposium K on Thin Film Materials for Large Area Electronics of the European Materials Research Society (E-MRS) 2002 Spring Conference.
- [55] ARAI, Y. *Chemistry of Powder Production*. Powder Technology Series. Chapman & Hall, Cambridge, 1996.
- [56] ISOMURA, M., TANAKA, M. y TSUDA, S. *Two kinds of dopant activation in boron - doped hydrogenated amorphous silicon - carbon*. Applied Physics Letters, **Vol 69**, pág. 1396, 1996.

- [57] DUSSAN, A., QUIROZ, H. P. y MARTÍNEZ, J. G. *Nano-columnar grain growth structure of boron-compensated silicon thin films by transmission electron microscopy*. Solar Energy Materials and Solar Cells, **Vol 100(0)**, págs. 53 – 56, 2012. Photovoltaics, Solar Energy Materials, and Technologies: Cancun 2010.
- [58] TSUDA, M., OIKAWA, S. y SATO, K. *On the primary process in the plasma-chemical and photochemical vapor deposition from silane. III. Mechanism of the radiative species $Si^*(^1P^0)$ formation*. The Journal of Chemical Physics, **Vol 91(11)**, págs. 6822–6829, 1989.
- [59] DUSSAN, A., KOROPECKI, R., ARCE, R., SCHMIDT, J. y BUITRAGO, R. *Post-growth annealing effects in compensated $\mu c\text{-}si:h$ samples*. Journal of Non-Crystalline Solids, **Vol 338-340(0)**, págs. 430 – 433, 2004. Proceedings of the 20th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors.
- [60] NICKEL, N. y RAKEL, M. *Metastable defect kinetics in microcrystalline silicon*. Journal of Non-Crystalline Solids, **Vol 299-302, Part 1(0)**, págs. 502 – 506, 2002. 19th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors.
- [61] STREET, R. A., TSAI, C. C., STUTZMANN, M. y KAKALIOS, J. *The role of dangling bonds in the transport and recombination of $a\text{-}Si:Ge: H$ alloys*. Philosophical Magazine Part B, **Vol 56(3)**, págs. 289–303, 1987.
- [62] GATAN. *Specimen preparation: TEM applications*, 2007. [En línea] http://www.gatan.com/products/specimen_prep/ [Consulta: 11 de Septiembre de 2011].
- [63] BUEHLER. *IsoMet Low Speed Saw Precision sectioning saw*. BUEHIER LTD, 2007.
- [64] GATAN. *Model 601.07000. Cross section kit*. Gatan, 2003.