



Universidad Nacional del Litoral

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas

Facultad de Ingeniería Química

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química

Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Física

Silicio policristalino para dispositivos fotovoltaicos

Nicolás Budini

Director: Dr. Roberto D. Arce

Codirector: Dr. Javier A. Schmidt

Grupo de Semiconductores y Energías no Convencionales
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química

2012

*Y el sol, el padre sol, el raudo foco
que lo fomenta todo en la Natura,
por fecundar los polos no se apura,
ni se desvía un ápice tampoco ...*

PEDRO BONIFACIO PALACIOS (ALMAFUERTE)
Vera Violeta, 1907

Agradecimientos

Mis agradecimientos van dirigidos principalmente a las personas que integran el Grupo de Semiconductores y Energías no Convencionales del INTEC: mis directores Roberto y Javier; el jefe Román; el Koro; mis amigos Leandro, Pipe, Fedé, Cuchu, Pablo, Oscar, Lili y Ariel; el personal técnico Mario, Gustavo y Miriam. Todos ellos tuvieron participaron directa o indirecta en este trabajo, siendo fundamental en todos los casos. Agradezco también a los técnicos del Taller, Ramón y Guido, que colaboraron a lo largo de todos estos años para construir, arreglar, o mejorar diferentes piezas y artefactos necesarios para la investigación.

A mi familia, como siempre, le agradezco su permanente e infinita compañía y apoyo: a mis viejos Tata y Eli, a mi esposa Laura, a mi hermano Andrés (que aporta lo infinito), a mis hermanas Melisa y Laura, a mi sobrina Luna, a mis primos todos, tíos todos y abuela Poto.

A todos ustedes. . . simplemente gracias.

Índice general

Resumen	VI
Abstract	VII
Lista de abreviaciones	VIII
1. Introducción	1
1.1. Energía solar	1
1.1.1. Celda fotovoltaica	4
1.1.2. Evolución y tendencias	5
1.2. Tecnología del silicio	6
1.2.1. Si cristalino de alta pureza	7
1.2.2. Si en película delgada	9
2. Métodos y técnicas experimentales	18
2.1. Deposición de a-Si por PECVD	18
2.2. Deposición de Ni por sputtering	21
2.3. Cristalización de a-Si	23
2.3.1. Cristalización en fase sólida	25
2.3.2. Cristalización inducida por Ni	27
2.4. Caracterización morfológica y estructural	30
2.4.1. Espectroscopía óptica	31
2.4.2. Microscopía	35
2.4.3. Difracción de rayos X	38
2.4.4. Espectroscopía Raman	43
2.5. Caracterización electrónica	44
2.5.1. Conductividad en función de la temperatura	45
2.5.2. Fotoconductividad	48
2.5.3. Efecto Hall	52
2.5.4. Curva $I-V$	53

3. Cristalización en fase sólida de a-Si:H	55
3.1. Influencia de T_s	56
3.2. Influencia de C_H	56
3.3. Evolución de las propiedades eléctricas	67
3.4. Conclusión	71
4. Cristalización inducida por Ni de a-Si:H	73
4.1. Influencia de impurezas dopantes	73
4.1.1. Si intrínseco	74
4.1.2. Si dopado con B (tipo p)	77
4.1.3. Si dopado con P (tipo n)	78
4.2. Influencia de la concentración superficial de Ni	80
4.3. Conclusión	81
5. Cristalización epitaxial de a-Si:H	83
5.1. Capa intrínseca	84
5.2. Capa semilla tipo p^+/p^-	87
5.3. Capa semilla tipo n^+	91
5.4. Conclusión	96
6. Dopaje externo de películas de pc-Si	98
6.1. Resultados	99
6.2. Conclusión	103
7. Cristalización de a-Si:H por NIC bajo vacío	105
7.1. Resultados	106
7.2. Conclusión	112
8. Simulaciones de la cristalización de a-Si:H por NIC	114
8.1. Consideraciones generales	114
8.2. Simulaciones	117
8.3. Conclusión	128
9. Conclusión	130
Apéndices	139
A. Teoría clásica de cristalización	140
A.1. Transformaciones isotérmicas	142
Referencias	147

Publicaciones

155

Resumen

En la presente tesis doctoral se exponen los resultados obtenidos durante la investigación desarrollada sobre la cristalización de películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) con el objetivo de obtener capas de silicio policristalino (pc-Si) aptas para la aplicación a dispositivos fotovoltaicos. Se investigaron diferentes aspectos de la cristalización en fase sólida (SPC) y de la cristalización inducida por níquel (NIC) de a-Si:H intrínseco y dopado, depositado a altas velocidades por deposición química desde la fase vapor asistida por plasma (PECVD), con la finalidad de mejorar la calidad cristalina del material resultante. A lo largo de la investigación se buscó optimizar el proceso de cristalización en función de obtener el mayor tamaño de grano posible. Se encontró que la presencia de hidrógeno durante la cristalización de las películas por SPC afecta considerablemente al tamaño de grano final, obteniéndose un material nanocristalino con tamaño de grano menor a $1\ \mu\text{m}$. Por el contrario, mediante la cristalización por NIC se obtuvieron películas de pc-Si intrínsecas sobre vidrio con alta cristalinidad y con tamaños de grano por encima de los $100\ \mu\text{m}$. Se encontró que el dopaje leve con boro (tipo p^-) no afecta al proceso de cristalización ni al tamaño de grano final de las películas, mientras que el dopaje elevado con boro (tipo p^+) o con fósforo (tipo n^+) influye fuertemente en el mecanismo de cristalización en perjuicio de la calidad del material resultante. Se demostró además que mediante el proceso de cristalización por NIC de películas dopadas tipo p , depositadas en estructura p^+/p^- , pueden obtenerse capas policristalinas con tamaños de grano considerable. Estas películas pueden actuar como capas semilla para inducir la cristalización epitaxial en fase sólida de capas de a-Si:H depositadas sobre ellas. De esta manera podrían obtenerse celdas solares policristalinas completas, de estructura vidrio/ $p^+/p^-/n^+$ y gran tamaño de grano. Se investigó también la posibilidad de obtener celdas solares de estructura vidrio/ $n^+/p^-/p^+$, para lo cual se desarrolló un proceso de cristalización epitaxial sobre una capa semilla tipo n^+ . Este proceso involucra el dopaje externo de una película intrínseca previamente cristalizada mediante NIC, de tal manera de subsanar las dificultades que introduce el fósforo en la cristalización. Se mostró también que las condiciones de vacío durante la cristalización por NIC de a-Si:H influyen considerablemente en la etapa de nucleación, previa a la cristalización, permitiendo reducir considerablemente el tiempo necesario para lograr la cristalización completa de las películas. Además de esto se observó una disminución del tamaño de grano final que, de todas maneras, sigue siendo relativamente grande ($\sim 30\ \mu\text{m}$) y apto para la aplicación de estas películas a dispositivos fotovoltaicos. Se llevaron a cabo simulaciones simples para caracterizar el proceso de cristalización por NIC de a-Si:H, desde el punto de vista de la teoría clásica de cristalización para procesos de nucleación y crecimiento. Los resultados obtenidos durante este trabajo representan una contribución importante al campo de la cristalización de películas de a-Si:H, al conocimiento sobre el proceso de cristalización por NIC para la obtención de películas de pc-Si y a la aplicación de las mismas en dispositivos fotovoltaicos de bajo costo. La principal ventaja del pc-Si radica en que, teóricamente, permitiría lograr eficiencias de conversión de alrededor del 15% en celdas solares con espesores en el orden de $10\ \mu\text{m}$.

Abstract

This thesis exposes the results obtained during the research work on the crystallization of amorphous silicon thin films (a-Si:H) aiming to obtain polycrystalline silicon thin films (pc-Si) suitable for its application to photovoltaic devices. Several aspects of the solid phase crystallization (SPC) and nickel induced crystallization (NIC) of intrinsic and doped a-Si:H films, deposited at high rates by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), were addressed in order to improve the crystalline quality of the resulting material. During the investigation, an optimum crystallization process has been sought so as to obtain the largest possible grain size in the polycrystalline films. The presence of hydrogen during the SPC of the films was found to considerably affect the final grain size, resulting in a nanocrystalline material with grain sizes below 1 μm . On the contrary, intrinsic pc-Si films on glass with a high crystallinity and grain sizes above 100 μm were obtained by means of the NIC method. Slight boron (p^- -type) doping levels neither affect the crystallization process nor the final grain size of the films, while high boron (p^+ -type) or phosphorous (n^+ -type) doping levels are detrimental for the quality of the resulting material. It is shown that starting from p -type films, deposited in a stacked p^+/p^- structure, large-grained polycrystalline layers can be obtained by NIC. These films can act as seed layers, inducing a solid phase epitaxial crystallization of a-Si:H films deposited on top of them. In this way, complete polycrystalline solar cells with a glass/ $p^+/p^-/n^+$ structure and large grains could be obtained. The possibility of obtaining this kind of cells with a glass/ $n^+/p^-/p^+$ was also investigated, for which an epitaxial crystallization process onto a n^+ seed layer was developed. This process involves the external doping of a previously crystallized intrinsic layer obtained by NIC, sorting out the problems introduced by the presence of phosphorous atoms during crystallization. It was demonstrated that vacuum conditions during NIC of a-Si:H strongly influence the nucleation stage, previous to crystallization, considerably reducing the required time to achieve full crystallization of the films. Besides this, a smaller final grain size is obtained in this way but, anyway, it remains relatively large ($\sim 30 \mu\text{m}$) being still suitable for photovoltaic applications. Simple computer simulations were performed to characterize the NIC process of a-Si:H, from the viewpoint of the classical theory of crystallization involving nucleation and growth phenomena. The results obtained during this work represent a valuable contribution to the field of a-Si:H films crystallization, to the knowledge concerning the NIC process for pc-Si films obtention and to the application of these films in low-cost photovoltaic devices. The main advantage of pc-Si resides in the fact that, theoretically, solar cells based in this material with thicknesses in the order of 10 μm could achieve conversion efficiencies as high as 15%.

Lista de Abreviaciones

Sigla o símbolo	Significado en español	<i>e inglés</i>
$(h\ k\ l)$	plano cristalino con índices de Miller h , k y l	
$\langle h\ k\ l \rangle$	dirección cristalina con índices de Miller h , k y l	
$\{h\ k\ l\}$	familia de planos cristalinos con índices de Miller h , k y l	
α	coeficiente de absorción	
Γ	velocidad de crecimiento de grano	
ΔR	cristalinidad (reflectancia en el UV)	
λ	longitud de onda	
$\mu\text{-Si}$	silicio microcristalino	
$\mu_{e,h}$ o μ	movilidad de electrones o huecos	
Ω_{\square}	resistencia por cuadro	
ρ	resistividad	
σ	conductividad	
σ_{dk}	conductividad a oscuras	
σ_L	fotconductividad	
a-Si	silicio amorfo	
a-Si:H	silicio amorfo hidrogenado	
AFM	microscopía de fuerza atómica	<i>atomic force microscopy</i>
AIC	cristalización inducida por aluminio	<i>aluminum induced crystallization</i>
ALILE	intercambio de capas inducida por aluminio	<i>aluminum induced layer exchange</i>
BSF	superficie de campo posterior	<i>back surface field</i>
c-Si	silicio cristalino (monocristalino)	
CFA	recocido en horno convencional	<i>conventional furnace annealing</i>
C_H	concentración o contenido de hidrógeno	
CVD	deposición química desde la fase vapor	<i>chemical vapor deposition</i>
CZ	Czochralski	
d	espesor de la película delgada	
D	tamaño de grano	
DFV	dispositivo fotovoltaico	
E_a	energía de activación	
E_c	energía de la banda de conducción	
E_F	energía de Fermi	
E_v	energía de la banda de valencia	
ELA	recocido por láser de excimer	<i>excimer laser annealing</i>
FWHM	ancho a la mitad de la altura máxima	<i>full width at half maximum</i>
IR	infrarrojo	
k_B	constante de Boltzmann	
KJMA	Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami	
L_d	longitud de difusión	
MIC	cristalización inducida por metales	<i>metal induced crystallization</i>
MILC	cristalización lateral inducida por metales	<i>metal induced lateral crystallization</i>
MO	microscopía óptica	
n^+	dopaje fuerte con fósforo (10^{19} át./cm ³)	
nc-Si	silicio nanocristalino	
NIC	cristalización inducida por níquel	<i>nickel induced crystallization</i>
p^-	dopaje leve con boro (10^{16} át./cm ³)	
p^+	dopaje fuerte con boro (10^{19} át./cm ³)	
p^+/p^-	capa depositada por PECVD con dopaje fuerte/leve de boro	
PA	presión atmosférica	
PB	presión baja (vacío $\sim 10^{-6}$ Torr)	
pc-Si	silicio policristalino	
PECVD	CVD asistida por plasma	<i>plasma-enhanced CVD</i>
PID	control proporcional-integrativo-diferencial	
Q	calidad cristalina (reflectancia en el UV)	
R^*	parámetro de microestructura	
RF	radiofrecuencia	
RTA	recocido térmico rápido	<i>rapid thermal annealing</i>
SEM	microscopía electrónica de barrido	<i>scanning electron microscopy</i>
Si-H ₁ o Si-H	mono-hidruro	

Sigla o símbolo	Significado en español	<i>e inglés</i>
Si-H ₂	di-hidruro	
Si-H ₃	tri-hidruro	
SOD	dopaje externo por spinner	<i>spin-on doping</i>
SPC	crystalización en fase sólida	<i>solid phase crystallization</i>
SPE	crecimiento epitaxial en fase sólida	<i>solid phase epitaxy</i>
SSPG	red fotogenerada de estado estacionario	<i>steady state photocarrier grating</i>
TCO	óxido transparente conductor	<i>transparent conducting oxide</i>
T _s	temperatura de deposición	
UV	ultravioleta	
X _c	fracción cristalina	
XRD	difracción de rayos X	<i>X-ray diffraction</i>
ZMR	recristalización por fusión zonal	<i>zone melting recrystallization</i>

Capítulo 1

Introducción

1.1. Energía solar

La energía solar, así como otras fuentes de energía renovable, aparece como fuerte candidata para capturar una proporción considerable de la matriz energética mundial. Como fuente de *energía renovable* se entiende al conjunto de fuentes naturales de energía que pueden considerarse idealmente como inagotables, considerando la *inmensa* cantidad de energía con la que cuentan o bien su capacidad de *regenerarse* mediante procesos naturales. Dentro de esta clasificación se encuentran también las energías hidroeléctrica, mareomotriz, eólica, geotérmica, de biocombustibles y biomasa.

La principal característica, y gran ventaja, de la energía solar es la enorme cantidad de potencia que ofrece el Sol para su aprovechamiento. El Sol puede considerarse en términos prácticos como una fuente *infinita* de energía, ya que se mantendrá irradiando por miles de millones de años. Por lo tanto es imperativo para la especie humana aprovechar esa energía para satisfacer, al menos parcialmente, los requerimientos energéticos de la vida cotidiana. De esta manera, la energía solar aporta y complementa a la matriz energética mundial actual, y se espera que su participación aumente en el largo plazo.

El consumo de *energía total* a nivel mundial, teniendo en cuenta el período 1990–2010, ha sufrido un incremento de aproximadamente un 2% anual en promedio, llegando a un consumo de 12 TW durante el año 2010. Por *energía total* se entiende, en este contexto, a la energía proveniente del carbón, gas, petróleo, biomasa, etc., consumida por el hombre. Dentro de esa energía, la cantidad consumida en forma de electricidad (también

durante 2010) en todo el planeta fue de 2,1 TW, es decir una fracción de alrededor del 18% del total [1]. La viabilidad de la utilización de la energía solar como fuente importante de energía queda evidenciada cuando se comparan estos valores mencionados con la cantidad de energía que llega desde el Sol a la superficie terrestre. Para hacer una estimación, se puede considerar a la Tierra como un disco plano sobre el cual incide la radiación solar con una densidad superficial de potencia^a de $\sim 1,3 \times 10^3 \text{ W/m}^2$. Tomando el radio medio de la Tierra de $R_{\odot} = 6,378 \times 10^6 \text{ m}$, la superficie útil es de

$$S_{\odot} = \pi R_{\odot}^2 \\ \approx 1,3 \times 10^{14} \text{ m}^2,$$

y por lo tanto la potencia incidente sobre el disco es de $\sim 1,6 \times 10^5 \text{ TW}$. Esta cantidad es muy superior al valor de la energía consumida (por año) hoy en día a nivel mundial en forma de electricidad y, además, es una energía disponible permanentemente en la mitad del globo terrestre. Si bien no se puede aprovechar al 100%, ya sea por la absorción en la atmósfera, por el límite que impone la eficiencia de la conversión de energía solar a eléctrica (< 30% hoy en día) o por cuestiones prácticas, igualmente vale la pena tenerla en cuenta si de abastecer al menos una parte importante del consumo eléctrico mundial se trata.

La conversión directa de energía solar a energía eléctrica se produce mediante el *efecto fotovoltaico* y, por este motivo, se la suele denominar *energía fotovoltaica*. Debido al incremento en el consumo mundial de electricidad ha habido una intensa investigación en el campo de la energía fotovoltaica, que ha dado lugar a tecnologías cada vez mejores. Uno de los principales objetivos en el desarrollo de nuevas tecnologías en esta área es sobrellevar y disminuir el problema del compromiso existente entre la eficiencia de conversión y el costo de producción de los *dispositivos fotovoltaicos* (DFV's) o *celdas solares*. Resulta una difícil tarea disminuir el costo de producción y, al mismo tiempo, mantener o incluso evitar que disminuya la eficiencia de conversión. Sin embargo, las investigaciones que se llevan actualmente a cabo intentan forzar esta restricción al punto de desarrollar materiales de bajo costo y métodos de producción que den lugar a eficiencias de conversión

^aSe denomina *constante solar* (1 sol) a la cantidad de radiación electromagnética por unidad de área proveniente del Sol, que incide sobre un plano ubicado perpendicularmente a los rayos y situado a una distancia de 1 unidad astronómica ($1 \text{ UA} = 149,597870 \times 10^9 \text{ m}$) del mismo. El valor aceptado para esta cantidad es igual a $1366,1 \text{ W/m}^2$.

cada vez mayores.

El gran desafío de reducir los costos de producción y mejorar la eficiencia de conversión de los DFV's ha llevado a una clasificación de diferentes etapas surgidas a medida que se daban las innovaciones tecnológicas. Principalmente, esta clasificación se hace desde el punto de vista del diseño de los DFV's como así también de los materiales involucrados en ellos. Actualmente existen dos *generaciones* bien establecidas de DFV's y una tercera emergente [2].

La *primera generación* hace referencia principalmente a las celdas solares de juntura simple (homojuntura) basadas en obleas cristalinas de silicio (Si) o arseniuro de galio (GaAs). Las eficiencias de estas celdas se encuentran en el rango entre 15% y 18%^b a nivel comercial y alcanza un 24,7% a nivel de laboratorio [3]. Las celdas de GaAs alcanzan eficiencias un poco mayores, llegando a 26–29% a nivel de laboratorio y a un promedio de 20% a nivel comercial [4, 5]. A pesar de las altas eficiencias alcanzadas, los costos de producción para ambos tipos de celdas son relativamente elevados. Además, el GaAs cuenta con la desventaja de que tanto el Ga como el As son elementos poco abundantes.

La *segunda generación* se basa en la reducción del espesor de la celda solar y en la optimización de las mismas. Se conoce también a esta generación como *tecnología de película delgada* y se supone actualmente que es una tecnología apropiada para el futuro de la energía fotovoltaica a mediano plazo [6]. A nivel de laboratorio se han obtenido eficiencias de hasta un 20% [7, 8, 9] mientras que el límite teórico establecido para celdas solares de juntura simple es de 31% bajo una iluminación de 1 sol y de hasta 41% bajo concentración extrema de luz (42000 soles) [10]. Los principales materiales utilizados en las celdas solares de película delgada son el Si amorfo (a-Si), el Si policristalino (pc-Si), el diseleniuro de cobre, indio y galio ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ o comúnmente CIGS) y el telururo de cadmio (CdTe). Dentro de las diferentes estructuras exploradas en esta generación se pueden mencionar, además de las celdas homojuntura, las celdas de *heterojuntura*, que consisten en la combinación de diferentes materiales para producir la juntura semiconductor y las celdas *multijuntura* o en *tándem*, en las cuales existe más de una juntura semiconductor. A su vez, cada una de estas junturas puede ser

^bLa *eficiencia de conversión*, η , de una celda solar se define como el porcentaje de energía incidente en forma de luz que se transformará efectivamente en energía eléctrica. Matemáticamente, $\eta = P_m / (IA_c)$, donde P_m es la máxima potencia que puede entregar la celda, I es la irradiancia (en W/m^2) y A_c es el área de la celda solar (en m^2).

una heterojuntura en sí. Con las celdas en tándem se busca absorber diferentes rangos de energía en cada una de las diferentes juntas que componen la celda. Éstos últimos enfoques, si bien ya se encuentran a nivel comercial, son los que determinan el límite, aún difuso, entre la segunda generación y lo que se considera la *tercera generación* de DFV's que está gestándose actualmente.

La característica distintiva de la tercera generación es la aplicación de nuevos materiales orgánicos (polímeros o colorantes^c [11]) en conjunto con estructuras de celda diferentes a la de homojuntura. De esta manera se busca mejorar la captura de la luz solar incidente y aprovechar un rango mayor de energías dentro del espectro solar. El principal objetivo de esta tercera generación es superar el límite del 31–41 % de eficiencia de las celdas de juntura simple, es decir de la primera y segunda generación. Se estima que con estos dispositivos se pueden lograr eficiencias de conversión en el rango entre 30 % y 60 %, manteniendo los costos de producción a un nivel bajo. La investigación que se está llevando a cabo dentro de esta generación se realiza sobre una amplia variedad de nuevos enfoques, tales como celdas basadas en arreglos periódicos de *microhilos* de Si (*Si microwire arrays*) [12], celdas de *pozos cuánticos* (o *quantum-wells*, QW) que utilizan procesos como *umbrales múltiples de energía*, creación múltiple de pares electrón-hueco, excitación de portadores *calientes* (*hot-carrier excitation*), entre otros [2].

1.1.1. Celda fotovoltaica

Una celda fotovoltaica (o solar) en su forma más simple consiste en una unión o juntura entre un semiconductor dopado tipo *p* y otro dopado tipo *n*. El Si dopado tipo *p* puede obtenerse mediante el agregado de impurezas de boro (B), lo cual provee un exceso de *huecos* libres (portadores de carga positiva) en la estructura cristalina. Por su parte, y análogamente, el Si tipo *n* se obtiene generalmente mediante el agregado de impurezas de fósforo (P) y esto provee un exceso de *electrones* libres (portadores de carga negativa). A pesar de estos excesos de carga libre, positiva o negativa, el material sigue siendo eléctricamente neutro. Es decir, cada electrón o hueco libre en la estructura está balanceado eléctricamente por el ión del cual se desprendieron, con lo cual la cantidad neta de carga es nula. El efecto principal del dopaje es la reducción de la resistividad eléctrica del Si, debida al corrimiento del nivel de Fermi hacia la banda de conducción (para el tipo *n*) o de

^cLas celdas solares basadas en colorantes se denominan *celdas solares Grätzel*, en honor a su descubridor.

valencia (para el tipo p). La unión semiconductor se obtiene al unir de manera íntima el Si tipo p y el tipo n . La diferencia entre las concentraciones de portadores, a uno y otro lado de ella, da lugar a un proceso de difusión de las cargas hasta llegar al estado de equilibrio. Este proceso deja como resultado una densidad localizada de carga espacial, debida a los núcleos atómicos ionizados que dejaron atrás las cargas libres y que permanecen fijos en la estructura cristalina. En la Ref. [13] se describen en detalle los procesos físicos y las propiedades electrónicas de una juntura simple.

1.1.2. Evolución y tendencias

La industria fotovoltaica ha tenido un desarrollo importante en los últimos años, creciendo a una tasa del 30% anual a pesar de la crisis económica mundial del año 2008. Este crecimiento ha sido potenciado principalmente por programas de promoción gubernamentales. El mercado fotovoltaico está dominado actualmente por la tecnología basada en Si cristalino (c-Si), de la primera generación, que abarcaba en 2009 un 80% de la producción de módulos fotovoltaicos [14]. Sin embargo, el dominio del c-Si va a ir disminuyendo a medida que sigan estableciéndose en el mercado los módulos basados en tecnologías de película delgada, especialmente aquellos que integran las tecnologías que incorporan CdTe, CIGS, a-Si y sus aleaciones y, recientemente, pc-Si, Si nanocristalino (nc-Si) y microcristalino (μ c-Si). La fabricación de obleas de Si es altamente demandante desde el punto de vista de consumo energético y de material y, por lo tanto, el objetivo de reducir los costos de producción se ve sustancialmente limitado. Esto se encuentra agravado por el aumento esperable de los costos de la energía en el futuro. Todos estos factores ponen en evidencia la importancia de los DFV's de segunda generación [15].

La producción de módulos fotovoltaicos basados en CdTe es llevado a cabo por diversas compañías como Abound Solar [16], PrimeStar Solar [17], Arendi [18], First Solar [19], entre otras. En particular, esta última anunció en febrero de 2010 una tecnología capaz de producir módulos a un costo menor a 1 U\$S/W. Más aún, en el mes de julio de 2011 la misma compañía impuso un récord en eficiencia para estas celdas, llegando al 17,3% en módulos de testeo. Ésta es la meta buscada por casi todas las compañías y los laboratorios de investigación, dado que con estos valores la energía fotovoltaica se vuelve fuertemente competitiva. Por su lado, las celdas solares CIGS presentan la mayor

eficiencia de conversión (> 19%) en tecnología de película delgada. Sin embargo, tanto la tecnología del CdTe como la del GaAs tienen dos desventajas principales: la escasez de todos los elementos involucrados (Cd, Te, Ga y As) para producción masiva y los efectos contaminantes del Cd, Te y As.

El Si tiene muchas ventajas sobre estos y otros materiales. Es un elemento no tóxico y abundante, que ocupa un 30% de la corteza terrestre; tiene excelentes propiedades electrónicas, químicas y mecánicas; tiene una *banda prohibida* (o *gap*) de 1,1 eV que coincide casi perfectamente con el espectro solar incidente; permite obtener celdas solares estables a largo plazo y, por último, ofrece todas las ventajas de la vasta experiencia obtenida de la producción y el procesamiento de la industria microelectrónica. Sin embargo, dada la necesidad de cubrir grandes áreas, existe una necesidad importante de reducir costos en la producción de celdas solares, por lo cual se necesitan alternativas que utilicen menor cantidad de material y menores temperaturas en los procesos requeridos.

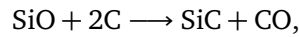
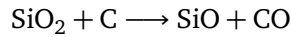
1.2. Tecnología del silicio

El Si es uno de los elementos más abundantes en el universo y, en particular, en la Tierra representa casi un 30% de su masa. Generalmente no se halla en su estado libre y puro sino que se encuentra en forma de dióxido de silicio (SiO₂, sílice) o silicatos. Los silicatos son compuestos minerales basados en combinaciones de estructuras tetrahédricas de SiO₄⁴⁻ compensadas eléctricamente por iones metálicos. El Si se ubica en el grupo 14 y período 3 de la tabla periódica, y posee un peso atómico estándar de 28,0855. En su estructura atómica posee 14 electrones, con cuatro electrones de valencia, en configuración 1s²2s²2p⁶3s²3p². El Si es fundamental para el desarrollo de la vida en la Tierra y además ha servido en muchos aspectos a mejorar la calidad de vida del ser humano, principalmente por su aplicación en microelectrónica.

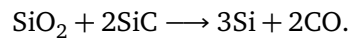
El Si se obtiene a partir de la reacción entre SiO₂ de alta pureza y madera o carbón en hornos de arco eléctrico con electrodos compuestos de carbón. A temperaturas por encima de los 1900 °C se produce la siguiente reacción química



De esta manera se colecta el Si en estado líquido que decanta al inferior del horno y luego es enfriado. El material obtenido a partir de este proceso se denomina Si *metalúrgico* y tiene una pureza cercana al 98%. La cadena de reacciones químicas dadas por



también tienen lugar en el proceso, obteniéndose carburo de silicio (SiC) que puede ser eliminado si se mantiene una proporción elevada de SiO₂ durante la reacción, ya que



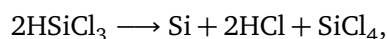
Es posible obtener Si con una pureza mayor al 99,9% a partir de procesos de *electrólisis con sales fundidas* (en inglés *molten salt electrolysis*) aplicados directamente al sílice. Este método es conveniente tanto desde el punto de vista económico como del de contaminación ambiental.

1.2.1. Si cristalino de alta pureza

El Si cristaliza en una estructura cúbica tetragonal de diamante, con una constante de red de 5,4307 Å, lo cual resulta en una densidad de 2,3290 g/cm³ a temperatura ambiente. La estructura cristalina del Si metalúrgico no es homogénea, ya que se forman conglomerados de dominios cristalinos a partir del material fundido sin quedar definida una estructura cristalina periódica. Mediante el proceso denominado Czochralski (CZ) se pueden obtener monocristales de grandes dimensiones. Este método consiste en fundir el Si metalúrgico en un crisol de sílice (cuarzo) bajo una atmósfera inerte, sumergir en el líquido una semilla cristalina e ir elevándola y girándola a velocidades controladas. Como resultado se obtiene un lingote monocristalino de hasta 2 m de largo, cuyo diámetro depende de las condiciones del proceso, principalmente de las velocidades de rotación y elevación de la semilla. Durante el proceso CZ inevitablemente se incorporan impurezas que provienen del crisol (usualmente oxígeno). Si bien para la aplicación a DFV's la calidad del Si obtenido por CZ es suficiente, en general es necesario elevar su pureza para aplicaciones en dispositivos electrónicos. Para esto existen diversas metodologías,

entre las que se encuentra, por ejemplo, la *recristalización por fusión zonal* (*zone melting recrystallization*, ZMR). Esta técnica aprovecha el hecho de que las impurezas tienen mayor solubilidad en la fase líquida. Por lo tanto fundiendo localizadamente un extremo del lingote de c-Si y moviendo el foco caliente a lo largo del mismo, a una velocidad controlada, siempre existe una zona en la que el Si se encuentra en estado líquido. Las impurezas tienden a permanecer en la fase líquida y el Si que va recristalizando detrás, a medida que se enfría, resulta más puro. Repitiendo este procedimiento se logra una pureza cada vez mayor. Finalmente se corta el extremo en el que quedan acumuladas las impurezas.

Otras técnicas comúnmente utilizadas para purificar el c-Si son el método *Siemens* y el método de *lecho fluidizado*. El primero de ellos consiste en purificar un compuesto de Si que sea más fácilmente purificable que el Si en su estado original y luego descomponerlo para obtener Si de mayor pureza. Para esto se expone una barra delgada de Si de alta pureza a una atmósfera de gas triclorosilano (HSiCl_3) con una temperatura de $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Esta temperatura descompone el gas y éste reacciona con la barra de Si según la reacción



de manera tal que sobre la barra se deposita el Si resultante. El material obtenido posee una alta pureza, con un nivel de impurezas menor a 10^{-9} o 0,001 ppm, pero su estructura es policristalina. Para obtener un monocristal se requiere la aplicación del método ZMR o bien el CZ, descritos anteriormente. Por su parte, el segundo método de lecho fluidizado es similar al Siemens pero cuenta con la ventaja de que se puede extraer el material purificado sin necesidad de detener el proceso. Consiste en hacer ingresar HSiCl_3 e hidrógeno (H) por debajo de un reactor con partículas pequeñas de Si, por lo cual las mismas se encuentran en suspensión y a alta temperatura. Los gases reaccionan según se vio en el método Siemens y el Si resultante se une a las partículas en suspensión, engrosándolas paulatinamente. Llegado el punto en el que el flujo de gas no logra contrarrestar el peso de las partículas, las mismas caen por gravedad y se acumulan en la base del reactor. Luego pueden ser retiradas sin detener el proceso, ya que las partículas diminutas siguen siendo ingresadas al sistema. Aquí también, el material resultante debe ser procesado para obtener un lingote de c-Si.

1.2.2. Si en película delgada

El Si en película delgada ha sido intensamente investigado desde su aparición debida principalmente al área de la microelectrónica, con el objetivo de reducir los tamaños de los dispositivos electrónicos. Con respecto a su aplicación en DFV's sus ventajas son muchas, siendo la más importante de ellas la disminución de la cantidad de material empleado en comparación con las celdas solares de c-Si, pasando de $\sim 300 \mu\text{m}$ a menos de $\sim 10 \mu\text{m}$. Más aún, los métodos de deposición disponibles son relativamente simples y económicos si son comparados con los métodos de obtención de obleas de c-Si. A pesar de estas ventajas, el Si en película delgada deja de ser un cristal perfecto como es en el caso del c-Si y, por este motivo, la mayor cantidad de defectos en la estructura va en detrimento del desempeño de este material en DFV's. Más allá de esto, la eficiencia de las celdas solares basadas en película delgada ha ido incrementándose a lo largo de los años y serán sumamente importantes en la matriz energética mundial de las próximas décadas.

El hecho de que la estructura cristalina del material en película delgada difiera considerablemente del monocristal perfecto, siendo un conglomerado de cristales pequeños, ha llevado a una diversidad de clasificaciones en función del tamaño de los cristales o dominios cristalinos. En todas las películas delgadas se tiene que dichos cristales están separados por un borde, que es una zona defectuosa donde se interrumpe el orden cristalino entre dos dominios adyacentes. Cuanto mayor sea el tamaño del cristal, menor será la importancia de los defectos existentes en este borde. Para escalas pequeñas, bien por debajo del milímetro, los dominios cristalinos se suelen denominar *granos cristalinos* y el borde que los separa *borde de grano*.

La clasificación que generalmente se utiliza para designar las diferentes morfologías cristalinas de las películas delgadas de Si se puede ver en la Fig. 1.1.

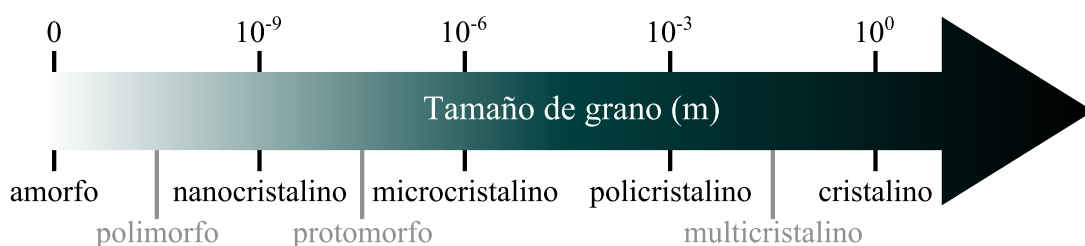


Figura 1.1: Clasificación de la estructura del Si según el tamaño de los dominios cristalinos.

Silicio amorfo

El a-Si fue depositado por primera vez por Sterling *et al.* en el año 1965 [20], y subsecuentemente Chittick *et al.* [21] fueron los primeros que lograron una calidad razonable de las películas depositadas por el método de *deposición química desde la fase vapor asistida por plasma* (*plasma-enhanced chemical vapor deposition*, PECVD). La gran ventaja que introdujo este material es la posibilidad de depositarlo a temperaturas bajas, en el orden de los 200 °C, que permiten utilizar sustratos más económicos como es el caso del vidrio.

El a-Si es considerado un material metaestable, es decir que se encuentra en un estado tal que es propenso a evolucionar fácilmente ante ciertas perturbaciones externas como la interacción con la luz, el calor, la presión, entre otras. Su estructura cristalina consiste en átomos de Si cuyos enlaces se ubican, localmente, de manera tetragonal y con distancias interatómicas muy similares a las del c-Si. Sin embargo, la periodicidad y el ordenamiento de los mismos se pierde a medida que se consideran distancias cada vez más alejadas en el volumen. En la Fig. 1.2 se puede ver un dibujo simplificado de la estructura cristalina del a-Si, que en general se denomina *red continua aleatoria* [22, 23]. La naturaleza amorfa de

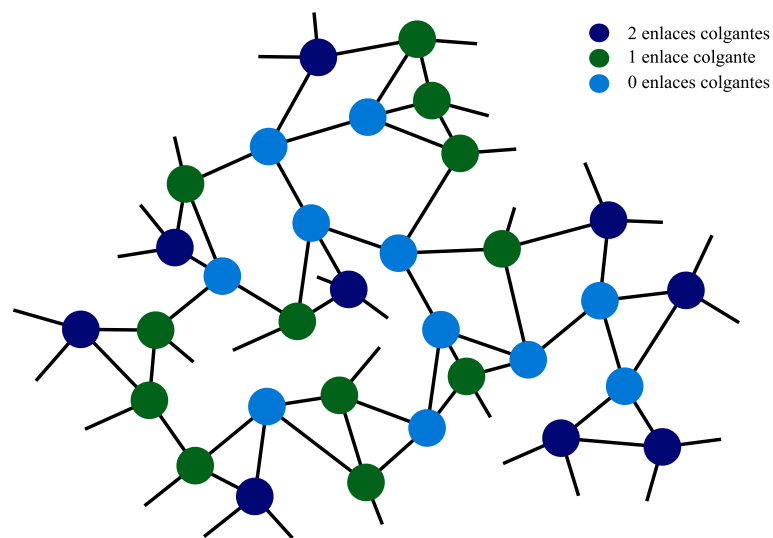


Figura 1.2: Esquema simplificado en dos dimensiones de la estructura cristalina del a-Si. Se pueden observar los enlaces colgantes originados a partir de la falta de coordinación debida a la amorficidad del material. Los colores denotan la cantidad de enlaces colgantes que posee cada átomo.

la estructura da lugar a la existencia de enlaces *rotos* o *insatisfechos*, generalmente llamados *enlaces colgantes* o *dangling bonds* (DB). Este ordenamiento local de corto alcance permite que el diagrama de bandas de energía sea similar al del c-Si. A su vez, el desorden de largo alcance, junto con los enlaces colgantes, introduce ciertas perturbaciones que dan lugar a

un mayor gap de energía y a una elevada densidad de defectos dentro del gap. El gap de energía a temperatura ambiente en el caso del c-Si es de $\sim 1,12$ eV mientras que en el caso del a-Si se eleva a $\sim 1,7$ eV. La densidad de defectos del a-Si lo transforma en un material poco útil en términos eléctricos ya que éstos actúan como centros de recombinación entre huecos y electrones. Sin embargo, el a-Si posee la propiedad de que puede pasivarse con átomos de H ligados a los enlaces colgantes, transformándose así en a-Si hidrogenado (a-Si:H). Este material sí es eléctricamente útil y se convierte en un buen fotoconductor, es decir que su interacción con la luz produce cargas libres capaces de conducir la corriente eléctrica.

La hidrogenación del a-Si se puede realizar durante su deposición, de la misma manera que el dopaje. Estas dos características transforman al a-Si:H en un material fácilmente obtenible mediante el proceso de PECVD, cuya versatilidad permite la deposición directa de juntas o celdas solares completas y funcionales sobre una gran variedad de sustratos y de diversas estructuras: p^-/n^+ , $p^+/p^-/n^+$, $p^+/p^-/i/n^+$ (celda *pin*), celdas en tándem, etc. Las celdas de a-Si:H en estructura *pin* son las más utilizadas ya que, debido a la baja longitud de difusión de portadores que posee este material, se requiere la presencia de campos eléctricos internos para coleccionar las cargas generadas a partir de la absorción de luz.

El a-Si:H posee un mayor coeficiente de absorción en comparación al c-Si, lo que trae como consecuencia aprovechable la importante reducción del espesor de los DFV's compuestos de a-Si:H. Si se tiene en cuenta que una celda solar de c-Si necesita de ~ 300 μm de espesor para absorber suficiente luz y que una celda de a-Si:H requiere menos de 10 μm , la disminución del espesor necesario es de casi dos órdenes de magnitud. Más aun, el hecho de utilizar menores espesores permite el uso de materiales más económicos, ya que es suficiente con que el material posea longitudes de difusión de portadores del orden del espesor del mismo. Tanto la reducción en el espesor como la posibilidad de utilizar materiales más económicos y depositados sobre sustratos de bajo costo van en la dirección de disminuir los costos de producción.

A pesar de las ventajas mencionadas, el a-Si:H tiene ciertos problemas de estabilidad que no permiten mejorar más allá de cierto límite su desempeño eléctrico [24]. En particular, la eficiencia de estos dispositivos disminuye gradualmente cuando son expuestos a la luz. No obstante esto, se comercializan actualmente paneles solares de a-Si:H con

eficiencias estabilizadas de alrededor de 6–8% [25].

Silicio policristalino

El pc-Si está formado esencialmente por dominios cristalinos con tamaños que van del orden del micrón hasta el milímetro, separados por un borde de grano defectuoso. Dada la existencia de regiones que pueden aproximarse bastante a la estructura del c-Si, el pc-Si posee ciertas ventajas con respecto al a-Si en cuanto a las características eléctricas de las películas delgadas. Principalmente posee un mayor tiempo de vida media de portadores minoritarios en comparación con el a-Si:H y, por ende, una mayor longitud de difusión. Estos parámetros están controlados en gran medida por el tamaño de grano y por la calidad intragrano, aunque éste último aparece como factor dominante [26, 27, 28].

Existen muchas técnicas por las cuales puede obtenerse Si en estado policristalino. En particular, entre ellas se encuentra la cristalización del a-Si mediante procesos térmicos adecuados. La temperatura permite que se lleven a cabo los procesos activados de incubación, nucleación y crecimiento de los dominios cristalinos, que conforman la cristalización propiamente dicha. Los parámetros cinéticos de la cristalización se describen generalmente mediante la teoría clásica de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) que se aplica a las transformaciones de un material a temperatura constante (transformaciones isotérmicas) a través de procesos de nucleación y crecimiento.

Las tecnologías de Si en película delgada incluyen, actualmente, al a-Si:H, al μ c-Si y al pc-Si. En todos los casos, los espesores de las películas son menores a los 10 μ m y por ende requieren de un sustrato que las soporte. Tanto el a-Si:H como el μ c-Si se preparan generalmente mediante PECVD a temperaturas alrededor de los 250 °C. La baja temperatura durante el proceso de deposición de la película es una gran ventaja de estas tecnologías y permiten utilizar sustratos de bajo costo, como puede ser el vidrio común. Otro punto fuerte a favor es la posibilidad de elaborar sistemas de deposición para áreas considerables, que originalmente fueron diseñados para la industria de pantallas planas. Actualmente se depositan películas delgadas en áreas de hasta 6 m² con gran homogeneidad y alto rendimiento. El gran desarrollo en los procesos de producción ha permitido alcanzar una estructura de costos para celdas de juntura simple que se asemeja a la del CdTe. Las grandes desventajas del a-Si:H y del μ c-Si son la baja eficiencia de

conversión, comparada con otro tipo de celdas, y la degradación gradual que presentan cuando se exponen a la radiación solar. A escala de laboratorio se han alcanzado eficiencias del 10% en celdas de a-Si:H de juntura simple [29], mientras que a nivel comercial se han obtenido módulos de hasta un 7% con eficiencia estabilizada que se comercializan a un costo menor a 0,7 U\$/W [30]. Para limitar el problema de la degradación se han utilizado estructuras de múltiple juntura que ofrecen estabilidad a lo largo del tiempo. Mediante celdas en tándem del tipo a-Si:H/ μ c-Si se han logrado eficiencias estabilizadas del orden del 10% en mini-módulos [31] y cercanas al 9% en módulos comerciales [32]. Aunque estos resultados son interesantes, es difícil alcanzar eficiencias mayores con estos materiales. Esto se debe principalmente a sus pobres propiedades de transporte eléctrico. Más aun, el costo de las celdas de múltiple juntura construidas con estos materiales se aproxima al de las tecnologías basadas en obleas cristalinas [33].

Por su parte, el pc-Si tiene el potencial para obtener eficiencias más altas y a bajo costo en celdas de juntura simple. El pc-Si puede combinar, en principio, las características de bajo costo de las películas delgadas junto con la estabilidad y la alta eficiencia del c-Si. Para este propósito se requieren un tamaño de grano mayor y una calidad intra-grano superior. Los portadores de carga generados dentro de la celda por absorción de la luz deben ser colectados para que pueda producirse energía aprovechable, lo cual significa que la longitud de difusión de los portadores minoritarios debe ser al menos tres veces mayor que el espesor de la película [34]. La pasivación de los bordes de grano, de la superficie y de las interfases es esencial para reducir la recombinación de los portadores y, de esa manera, incrementar la longitud de difusión de las cargas.

Un punto importante para obtener módulos fotovoltaicos con costos menores a 1 U\$/W es el hecho de fabricar la celda solar sobre sustratos de gran área y de bajo costo. Se estima que el costo del sustrato no debe sobrepasar el valor de 50 U\$/m², asumiendo una eficiencia de conversión del 10% y una contribución del sustrato del 50% al costo total del módulo [35]. Otro proceso que permite reducir los costos de producción es el esquema de interconexión monolítica para las celdas, que requiere un sustrato aislante o el uso de una capa intermedia aisladora. Sustratos de cerámica o de Si de bajo costo han sido testeados para la deposición de pc-Si; sin embargo, un material transparente es preferible en este caso, ya que el mismo permitiría que la luz ingrese a la celda a través del sustrato (configuración de *superestrato*). El candidato por excelencia para este

propósito es el vidrio, que además de ser económico cuenta con ciertos atributos como transparencia, aislación eléctrica, estabilidad química, resistencia al clima, reciclado simple y también ofrece la posibilidad de ser texturado fácilmente para mejorar el atrapamiento de la luz. El desarrollo de los vidrios resistentes a las altas temperaturas ha abierto la posibilidad de depositar películas delgadas de pc-Si mediante un método de temperatura intermedia (entre 250–600 °C). Los sustratos de vidrio-cerámica con punto de deformación por encima de los 900 °C permiten utilizar el método de *deposición química desde la fase vapor asistida térmicamente* (*thermally assisted chemical vapor deposition*, thermal CVD o simplemente CVD) para la deposición de pc-Si, que se utiliza ampliamente en microelectrónica. Mediante este método se pueden depositar películas de excelente calidad cristalina a una velocidad alta y con una buena homogeneidad de dopantes.

En la Ref. [15] se presentan las celdas solares que resultaron promisorias en los últimos 15 años. De estos proyectos, el de CSG Solar AG^d se encuentra a nivel industrial produciendo módulos fotovoltaicos basados en películas delgadas de pc-Si [36]. La tecnología de pc-Si sobre sustratos de vidrio cuenta con ciertas cualidades que la transforman en una de las opciones más prometedoras en película delgada. Un punto importante es el hecho de que utiliza una cantidad mínima de material, ligado a una captura de luz muy efectiva. Una segunda cualidad destacable es que la estructura completa y activa del dispositivo se puede obtener en un solo ciclo de deposición. Otra fortaleza radica en la posibilidad de realizar la deposición en áreas considerables. Más aun, el proceso de producción es robusto y los dispositivos fabricados han mostrado alcanzar una duración excepcional [37]. Basándose en esta tecnología, CSG Solar ha obtenido eficiencias en módulos de hasta 8% [36] y eficiencias en mini-módulos poco mayores al 10% [38]. En estos enfoques, el uso de sustratos de vidrio limita la temperatura máxima que puede alcanzarse en el proceso. En consecuencia, el tamaño de grano de las películas de Si obtenidas por *cristalización en fase sólida* (*solid phase crystallization*, SPC), que es el proceso utilizado por CSG Solar, se encuentra en el orden del espesor de las películas (1–2 μm). Las principales desventajas de la tecnología de CSG Solar son la eficiencia relativamente baja (8%) obtenida hasta el momento en áreas considerables y los tiempos desfavorablemente largos de recocido térmico requeridos para cristalizar el material. Si se pudiera obtener una celda de pc-Si con tamaño de grano razonablemente mayor al espesor

^dDonde CSG son las siglas de *crystalline silicon on glass* o *silicio cristalino sobre vidrio*.

de la misma, tal celda podría alcanzar la eficiencia actual de la tecnología basada en c-Si (> 15 %) [39, 40].

Para incrementar el tamaño de grano alcanzado mediante SPC, y para disminuir los tiempos de recocido necesarios, se han explorado otras alternativas de obtención de películas delgadas de pc-Si sobre vidrio. Los métodos más comunes son el de ZMR, el de *recocido por láser de excimer (excimer laser annealing, ELA)* y el de *cristalización inducida por metales (metal induced crystallization, MIC)*. De todos ellos, MIC es el que permite un mayor control del tamaño de grano final. Dependiendo de la concentración de metal utilizada, se pueden obtener granos con tamaños que van desde algunos nanómetros hasta cientos de micrones.

El pc-Si en película delgada obtenido por MIC generalmente exhibe excelentes propiedades cristalográficas, con tamaños de grano que exceden los 100 μm y que poseen una gran calidad intragrano. Sin embargo, la calidad electrónica de estas películas puede verse afectada por el metal utilizado como inductor del proceso de cristalización [41, 42]. Una solución alternativa para superar este inconveniente es la combinación de MIC con lo que se denomina crecimiento *epitaxial en fase sólida (solid phase epitaxy, SPE)* [43]. Este procedimiento ha mostrado ser una posibilidad eficiente para cristalizar una película amorfa por medio de la utilización de un sustrato previamente cristalizado, cuyas propiedades (tamaño de grano, orientación preferencial, calidad cristalina, entre otras) son bien conocidas. En general este sustrato se llama *semilla* o *seed*, debido a que sirve como modelo a seguir para la cristalización de una película amorfa. Este último método se perfila como una útil herramienta para el desarrollo de celdas solares de pc-Si de bajo costo. El níquel (Ni) y el aluminio (Al) han sido los metales más estudiados para la cristalización inducida de a-Si. En particular, la *cristalización inducida por Al (aluminum induced crystallization, AIC)* ha sido intensivamente estudiada para la elaboración de celdas solares de película delgada [44, 28]. Si bien el Al permite obtener granos de tamaño considerable, el problema de la contaminación metálica es difícil de manejar. Las películas cristalizadas resultan fuertemente dopadas tipo *p*, debido a que el Al se comporta como un aceptor muy activo en el Si. La recombinación en los centros de defectos introducidos por las impurezas metálicas reducen considerablemente el tiempo de vida medio de los portadores. Más aun, las celdas solares generalmente presentan una baja resistencia en paralelo debida a la segregación de Al hacia los bordes de grano. Por este motivo, las

películas de pc-Si obtenidas mediante la cristalización con Al se utilizan comúnmente como *capa posterior* (*back surface field*, BSF) de las celdas solares, no siendo adecuadas para actuar como capa absorbente. El proceso físico mediante el cual se lleva a cabo la AIC está basado en un intercambio entre una película de a-Si en contacto con una de Al durante el recocido, lo cual resulta en una película de pc-Si con una capa superior de Al+Si. Este proceso se ha dado en llamar *intercambio de capas inducido por Al* (*aluminum induced layer exchange*, ALILE) [45]. La fuerza motriz mediante la cual se induce la cristalización es provista por la habilidad de los átomos de Al de difundir dentro de la estructura del a-Si, produciendo un cambio en los enlaces covalentes de Si-Si situados en las interfases Si/Al debido a los electrones libres de la fase metálica [46]. Los tamaños de grano obtenidos se encuentran generalmente alrededor de 20–30 μm .

El problema de la contaminación se reduce con los metales que forman siliciuros, como es el caso del Ni. La *cristalización inducida por Ni* (*nickel induced crystallization*, NIC) ha sido estudiada principalmente para la producción de transistores de película delgada [47, 48]. Cuando el crecimiento del cristal se da en la dirección lateral, a partir de un electrodo de Ni, el proceso se denomina *cristalización lateral inducida por metales* (*metal induced lateral crystallization*, MILC) [49, 50] y de esta manera se puede obtener pc-Si a temperaturas tan bajas como 480 °C [51]. La mayoría de los trabajos realizados en el campo de MILC están enfocados en películas muy delgadas, del orden de 0,1 μm . Sin embargo, para aplicaciones en celdas solares las películas deben ser considerablemente más gruesas.

El trabajo realizado en la presente tesis doctoral se encuadra dentro del marco de los DFV's de segunda generación, centrándose en el estudio de la obtención de películas delgadas de pc-Si sobre vidrio mediante la cristalización de a-Si:H depositado por PECVD para aplicaciones en celdas solares de bajo costo. En primer lugar se investigó la cristalización directa del a-Si:H por el método de SPC. Los resultados obtenidos se presentan en el Capítulo 3 y, a raíz de los mismos, se continuó la investigación a través de la búsqueda de películas de pc-Si con mayor tamaño de grano, para lo cual se eligió la técnica NIC basándose en sus ventajas. Estas cualidades, que cumplieron la función de motivación a lo largo del trabajo realizado, se resumen a continuación:

- es una técnica sencilla de llevar a cabo

- se requieren cantidades muy pequeñas de Ni
- el Ni se incorpora al a-Si por métodos simples
- la contaminación metálica es menor que con otros metales
- la cristalización se da a temperaturas menores a 600 °C
- permite la utilización de sustratos de vidrio de bajo costo
- el tamaño de grano obtenido y su homogeneidad son superiores con respecto a otras técnicas
- mediante recocidos bajo vacío se acelera notablemente la cristalización aunque con cierta disminución del tamaño de grano
- el pc-Si con tamaño de grano muy superior al espesor de la película permitiría alcanzar altas eficiencias de conversión en celdas solares.

Las técnicas utilizadas a lo largo de toda la investigación para la deposición, cristalización y caracterización de las películas estudiadas se describen en el Capítulo 2. Los métodos de aplicación del proceso NIC estudiados y propuestos en este trabajo se detallan en los Capítulos 4, 5, 6 y 7. En el Capítulo 8 se describen simulaciones simples llevadas a cabo para caracterizar el proceso NIC desde el punto de vista de la teoría clásica de cristalización, que se introduce en el Apéndice A. Por último, en el Capítulo 9, se resumen las ideas generales que guiaron el desarrollo de la investigación y los resultados más importantes alcanzados.

Capítulo 2

Métodos y técnicas experimentales

2.1. Deposición de a-Si por PECVD

La deposición de a-Si puede llevarse a cabo por diferentes técnicas. Entre ellas se pueden distinguir las categorías de métodos *físicos* y *químicos*. Los métodos físicos más comúnmente utilizados son el *bombardeo catódico* (*sputtering*) de un blanco de c-Si y la evaporación de Si, mientras que a los procesos químicos más utilizados se los denomina generalmente *deposición química desde la fase vapor* o *chemical vapor deposition* (CVD). A su vez, los procesos de CVD se subdividen en función de la forma en la que se lleva a cabo la reacción química que favorece y da lugar a la deposición del material. Cada uno de estos métodos se identifica anteponiendo a la abreviación CVD una sigla fijada por convención, como se enumera a continuación:

- asistida térmicamente o a *alta temperatura* (thermal CVD o CVD)
- a *ultra-alto vacío* o *ultra-high vacuum* (UHVCVD)
- a *baja presión* o *low pressure* (LPCVD)
- a *presión atmosférica* o *atmospheric pressure* (APCVD)
- por *alambre caliente* o *hot-wire* (HWCVD)
- *asistida por plasma térmico expandido* o *expanding thermal plasma* (ETPCVD)
- *asistida por plasma* o *plasma enhanced* (PECVD)

Todas estas técnicas dan como resultado películas con diversos grados de cristalinidad (amorfás, nanocristalinas, policristalinas, etc.) y con espesores que van desde unos pocos nanómetros hasta varios micrones.

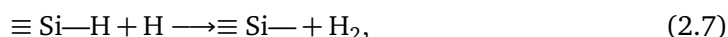
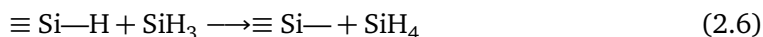
En este trabajo se utilizó el método de PECVD debido a su simplicidad y facilidad de aplicación con el objetivo de obtener películas delgadas de a-Si:H. Además de permitir la deposición sobre una amplia variedad de sustratos, la misma se puede llevar a cabo a temperaturas muy bajas, lo cual lo convierte en un método relativamente económico. El método en sí, utilizado por primera vez por Sterling *et al.* [20], consiste en la descomposición de gas silano (SiH_4) estimulada por un plasma de radiofrecuencia (RF). Esto da lugar a las siguientes reacciones químicas



y los subproductos se depositan en un sustrato mantenido a temperatura constante, formando una película de a-Si:H. Los subproductos remanentes de las ecuaciones 2.1–2.3 pueden, a su vez, permitir otras reacciones, como



Más aun, los átomos ya depositados sobre el sustrato pueden continuar reaccionando con las especies existentes en el plasma según



donde el símbolo \equiv indica ligadura a la red atómica del sustrato y el símbolo $-$ representa un enlace.

La temperatura del sustrato en PECVD es considerada baja ya que se encuentra generalmente en el rango 150–600 °C. Debido a la presencia de H en el sistema, que

proviene de la propia descomposición del SiH_4 o que puede agregarse deliberadamente al reactor, las películas resultantes tienen incorporadas en su estructura ligaduras Si-H_n , donde $n = 1, 2$ o 3 . La cantidad de H incorporado a las películas depende fuertemente de la temperatura mantenida durante la deposición y de la cantidad de H agregado. La acción de agregar H extra al reactor se denomina dilución del SiH_4 con H.

Para el desarrollo de esta investigación se eligió como sustrato al vidrio, ya que es uno de los materiales más económicos y versátiles para la aplicación a celdas solares. Se estudió, en un principio, la deposición de a-Si:H a diferentes temperaturas en el rango comprendido entre 150 y 350 °C para analizar el efecto en la cristalización. Esto se describe en los resultados del Capítulo 3, luego de lo cual se estableció que la mejor temperatura de deposición para continuar con los experimentos subsiguientes (Capítulos 4 al 7) es de 200 °C.

En la Fig. 2.1 se presenta un esquema simplificado del reactor de PECVD con el que se depositaron las películas a estudiar. La frecuencia de RF entregada al sistema (9) es

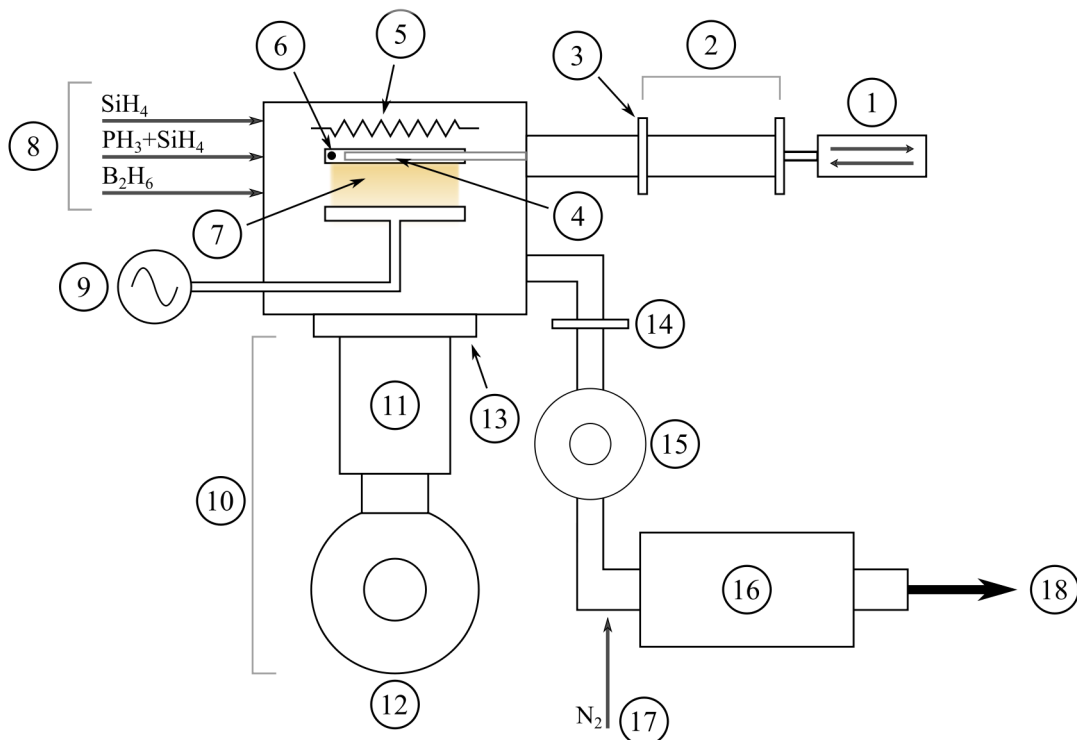


Figura 2.1: Esquema simplificado del reactor de PECVD utilizado para la deposición de las películas de a-Si:H. Sus partes son: 1. introductor de muestras, 2. precámara, 3. válvula esclusa, 4. portamuestras, 5. calefactor, 6. termocupla, 7. plasma, 8. ingreso de gases, 9. generador de RF, 10. sistema de alto vacío, 11. bomba turbomolecular, 12. bomba mecánica auxiliar, 13. válvula mariposa, 14. válvula reguladora de presión automática, 15. bomba mecánica, 16. horno para descomposición de gases peligrosos, 17. ingreso de N_2 para diluir gases de escape, 18. escape de gases.

de 50 MHz, más elevada que la estándar de $13,56$ MHz, con una densidad de potencia de

120 mW/cm². Una frecuencia mayor permite aumentar la velocidad de deposición de las películas, que es lo que se busca en este trabajo. Las velocidades alcanzadas estuvieron comprendidas entre 6 y 21 Å/s, mientras que a 13,56 MHz están por debajo de los 4 Å/s. La separación entre electrodos es de 1,1 cm y el diámetro de los mismos es de 9,4 cm, lo que requiere una potencia de RF de 10 W para alcanzar la densidad de potencia deseada.

Como gas reactivo se utilizó SiH₄ puro (sin dilución con H) para la fabricación de a-Si:H intrínseco, fosfina (PH₃) diluida en SiH₄ para la fabricación de a-Si:H tipo *n* y diborano (B₂H₆) junto con SiH₄ para tipo *p*. El caudal de cada uno de los gases se controla en los ductos de ingreso (8) para alcanzar la mezcla que permita obtener el nivel de dopaje deseado. La temperatura del sustrato durante la deposición se reguló mediante un controlador proporcional-integrativo-diferencial (PID) a través de una termocupla (6) ubicada en el electrodo superior (4) que es calentado mediante un calefactor convencional (5). Previo a la deposición de a-Si:H, las paredes del sistema son calentadas externamente para fomentar el degase mientras se bombea mediante una bomba turbomolecular (11) conectada al reactor a través de una válvula mariposa (13). Una bomba de tipo mecánica (12) se utiliza para el bombeo auxiliar. El vacío de base alcanzado de esta manera llega a 10⁻⁹ Torr, con lo que se evita la contaminación de oxígeno principalmente. Durante el proceso de deposición la válvula mariposa se cierra y el bombeo se realiza con otra bomba mecánica (15) a través de la válvula automática (14) que regula la presión del sistema en 0,45 Torr. Los gases se diluyen con nitrógeno (N₂) (17) a la salida del sistema (18) y son calentados hasta ~ 550 °C en un horno tubular (16) para lograr su descomposición y evitar escapes peligrosos.

2.2. Deposición de Ni por sputtering

El Ni puede depositarse en pequeñas cantidades sobre películas de a-Si:H utilizando diferentes métodos. En particular, a lo largo de este trabajo se depositó mediante sputtering de un blanco de Ni bombardeado con iones energéticos de Ar⁺, lo cual permite extraer átomos individuales o conglomerados de átomos del blanco. De esta manera se pueden obtener densidades atómicas superficiales muy bajas [52, 53].

El sistema experimental mediante el cual se realizó el sputtering de Ni consiste básicamente en un sistema de vacío y dos electrodos entre los cuales se aplica una

diferencia de potencial continua, provista por una fuente de potencia. En la Fig. 2.2 se puede observar un esquema simple del sistema utilizado. El bombeo para alcanzar el vacío previo se realiza a través de una bomba difusora, auxiliada por una bomba mecánica.

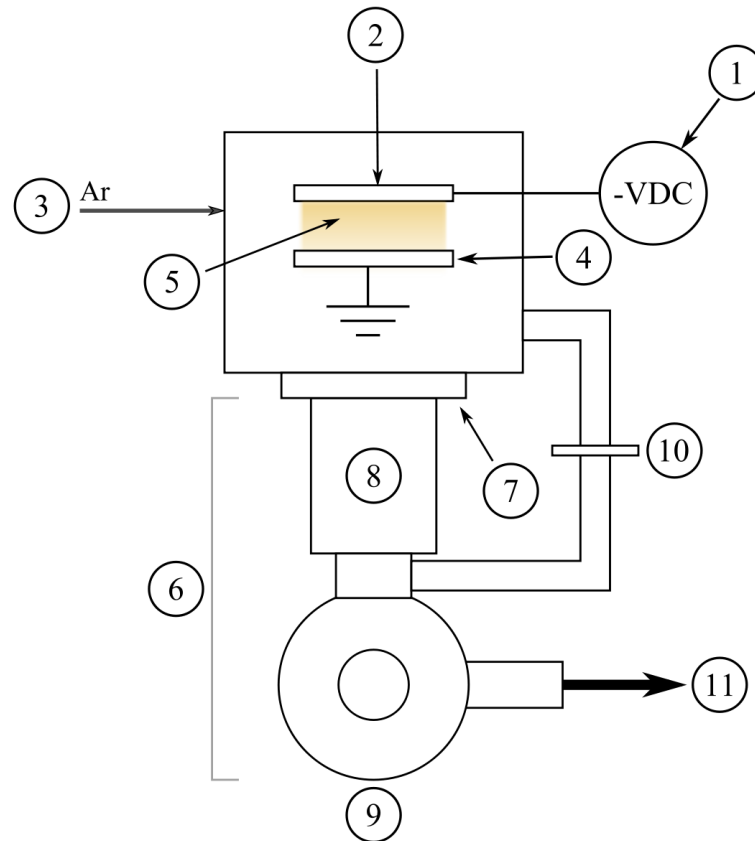


Figura 2.2: Esquema experimental del sistema de deposición de Ni por sputtering. Sus partes son: 1. fuente de potencia de corriente continua, 2. blanco de Ni, 3. sistema de introducción de Ar, 4. portamuestra, 5. plasma de Ar de corriente continua, 6. sistema de vacío, 7. válvula mariposa, 8. bomba difusora, 9. bomba mecánica auxiliar, 10. válvula para el bombeo con bomba mecánica, 11. escape de gases.

Al aplicar una tensión continua suficiente (1) entre el blanco de Ni (2) y el portamuestra (4), estando el blanco de Ni polarizado negativamente, se logra ionizar el Ar introducido (3) y crear un plasma de iones Ar^+ que son atraídos eléctricamente hacia el blanco. De esta manera, el bombardeo permanente del blanco con iones produce la extracción de átomos que son eyectados hacia la muestra. Pevio a la generación del plasma, el sistema es bombeado con el sistema de vacío (6) mediante la bomba difusora (8) a través de la válvula mariposa (7). La bomba mecánica (9) funciona como auxiliar de la difusora. Se agrega aire líquido a la trampa de la difusora para lograr la condensación de los gases residuales en el sistema y obtener un mejor vacío de base (menor a 10^{-6} Torr). Luego de esto se cierra la válvula mariposa, se deja fluir el Ar, regulando el caudal con una válvula manual, y se entrega potencia a los electrodos mientras se bombea sólo

con la bomba mecánica a través de la línea secundaria (10). La presión en el sistema se regula manualmente con esta válvula hasta estabilizar la corriente que circula por el circuito en $100 \mu\text{A}$, al aplicar una tensión de -800 VDC al blanco. El valor de la presión para el cual se obtienen las condiciones deseadas se encuentra sistemáticamente alrededor de los 60 mTorr . El blanco de Ni tiene un diámetro de 3 pulg ($\approx 7,6 \text{ cm}$) y está separado del portamuestra por una distancia de $2,5 \text{ cm}$. Las cantidades de Ni depositadas fueron calibradas con muestras testigo a partir de las cuales se realizaron mediciones de *espectroscopía de absorción atómica*. Otras alternativas para este propósito son las espectroscopías de *masa de iones secundarios* (*secondary ion mass spectroscopy*, SIMS), de *retrodispersión Rutherford*, de *fotoelectrones de rayos X*, de *electrones Auger* y *elipsométrica*. La espectroscopía de absorción atómica [54] tiene la ventaja, sobre las otras técnicas, de ser un método analítico con sensibilidad en el rango de partes por billón que puede ser fácilmente implementada. Los tiempos necesarios de exposición de la película de a-Si:H al plasma de Ar, para depositar una densidad superficial de $\sim 10^{14} \text{ át./cm}^2$, son de aproximadamente 10 s bajo las condiciones experimentales establecidas en este trabajo. El tiempo de deposición se controla manualmente mediante un sistema rotativo sobre el cual se apoyan las muestras.

2.3. Cristalización de a-Si

La cristalización del a-Si ha sido utilizada extensivamente para obtener materiales con diferentes microestructuras. Como se mencionó anteriormente, el hecho de que el a-Si sea un material metaestable permite que éste sea afectado, ya sea transitoria o permanentemente, por diversos factores externos como la presión, la temperatura, la luz, etc. En general, para que la microestructura del material pueda modificarse es necesario llevar a cabo un proceso térmico que entregue la energía suficiente a los átomos de Si para que los mismos puedan reordenarse y alcanzar la cristalización. Los diferentes métodos de cristalización del a-Si típicamente utilizan temperaturas en el rango entre 350 y $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, que están por debajo del punto de fusión del Si ($\sim 1410 \text{ }^\circ\text{C}$). Por lo tanto las transformaciones se realizan en la fase sólida, siendo el método más simple el de SPC. Otros métodos comúnmente utilizados para cristalizar el a-Si son ELA y MIC, mencionados anteriormente. Como estos métodos también se realizan a temperaturas menores al punto

de fusión del Si, también se engloban dentro de la categoría de SPC aunque poseyendo ciertas diferencias.

Cualquier proceso de cristalización suele estar dividido en tres etapas diferenciables, que se caracterizan de la siguiente manera [55]:

1. *incubación*: es la etapa inicial en la que la energía térmica es apenas suficiente para permitir que se inicie una nueva fase cristalina en el material amorfo. Es decir, los enlaces Si-Si comienzan a explorar diferentes configuraciones y orientaciones espaciales dentro de la matriz amorfa circundante, en el rango denominado de *corto alcance* (~ 1 constante de red = 5,43 Å). Luego de esta primera etapa se forman los núcleos con mínimo tamaño crítico para dar lugar a la etapa siguiente.
2. *nucleación*: durante esta etapa los enlaces Si-Si son capaces de romperse o crearse buscando las configuraciones de menor energía dentro de un rango de *corto a medio alcance* de algunas constantes de red. El reordenamiento alcanzado se asemeja al del c-Si dentro de la distancia considerada.
3. *crecimiento*: en esta etapa los átomos de la matriz amorfa que rodea a los núcleos pueden reacomodarse en un rango de *largo alcance* permitiendo la formación de dominios cristalinos o granos con mayor o menor densidad de defectos (dislocaciones, bordes gemelos o *twin boundaries*, fallas de apilamiento, etc.). La etapa de crecimiento culmina cuando granos vecinos se encuentran unos con otros, dando lugar a los bordes de grano.

Dependiendo del método utilizado para la cristalización, generalmente los procesos de nucleación y de crecimiento compiten entre ellos ya que la nucleación es un proceso estocástico activado térmicamente. Si el crecimiento es lento y la nucleación es alta, los núcleos creados tendrán suficiente tiempo para establecerse en la matriz amorfa y dar lugar al crecimiento a su alrededor. Por el otro lado, si la nucleación es baja predominará el crecimiento. En el primero de estos dos casos se obtendrá un tamaño de grano menor ya que hubo una mayor cantidad de núcleos, por unidad de volumen, que prosperaron. La teoría que se aplica a la cinética de los procesos de cristalización basados en nucleación y crecimiento se describe en el Apéndice A.

A continuación se describen con más detalle los métodos de cristalización aplicados y

estudiados en este trabajo.

2.3.1. Cristalización en fase sólida

El método SPC es sumamente simple y fue el primero en ser explorado para cristalizar el a-Si [55]. Se basa en recocer un material durante un tiempo suficiente, a una temperatura adecuada, para dar inicio al proceso de cristalización. En general la temperatura utilizada se encuentra en el rango entre 550 y 700 °C, siendo típicamente de 600 °C. Esta temperatura representa un compromiso entre temperaturas mayores que permiten una cristalización más rápida, pero con tamaños de grano finales más chicos, y menores temperaturas que requieren mayores tiempos pero con las cuales se obtienen tamaños de grano mayores. El método SPC cuenta con dos desventajas principales. La primera de ellas es que se necesitan tiempos relativamente largos de recocido, 10 h o más [56], y la segunda son los tamaños de grano relativamente chicos que se obtienen, menores a 1,5 μm [57]. A pesar de estas limitaciones, es el proceso básico que utiliza la compañía CSG Solar AG [36] para producir celdas solares comerciales de pc-Si. Generalmente es deseable que no se incorporen contaminantes al Si (por ejemplo, oxígeno) y por este motivo el recocido se realiza siempre en una atmósfera inerte de N_2 o Ar. Los recocidos suelen llevarse a cabo en hornos convencionales y, por este motivo, la técnica mediante la cual se logra el proceso de SPC se denomina cristalización por *recocido en horno convencional* o *conventional furnace annealing* (CFA).

La tendencia actual apunta en la dirección de cristalizar el a-Si:H para obtener pc-Si, dada la superioridad de éste último sobre el primero en cuanto a su aplicación a celdas solares. Como sucede en cualquier proceso de conversión del tipo de la cristalización, el producto final está fuertemente relacionado con el material del cual se parte. Comenzando con a-Si depositado por evaporación, Song *et al.* [57] obtuvieron un material policristalino con tamaños de grano de hasta 1,5 μm mediante CFA a una temperatura de 600 °C. Mediante la deposición de a-Si a alta temperatura por PECVD, Matsuyama *et al.* [56] lograron crecer granos columnares con longitudes de hasta 5 μm . Rütter *et al.* [58] pudieron obtener tamaños de grano de hasta 10 μm mediante un proceso de recocido escalonado de películas de a-Si:H depositadas por sputtering. Se sabe que la incorporación de H durante la deposición del a-Si:H, mediante PECVD a baja temperatura, cumple un

papel clave en la estructura interna de las películas [59] y ésta última, a su vez, influye en la evolución de la cristalización. La concentración de H (C_H) en el material está fuertemente ligada a la temperatura del sustrato durante la deposición por PECVD.

En base a estas premisas, en el presente trabajo de investigación se estudió en primer lugar la cristalización de a-Si:H por SPC llevada a cabo mediante CFA [55], como se detalla en el Capítulo 3. El horno utilizado para los recocidos es un horno tubular convencional cuyo diagrama puede verse en la Fig. 2.3. El calor es provisto por un filamento resistivo (3), en forma de bobina, fijo a un cilindro de alúmina dentro del cual se introduce el tubo de cuarzo (2), que alberga las muestras (5). Este tubo es ciego del lado que se ubica dentro del horno. El lado abierto, ubicado fuera del horno, se cierra mediante una tapa no hermética. Para proveer una atmósfera inerte durante el proceso, se hace fluir N_2 a través de un tubo

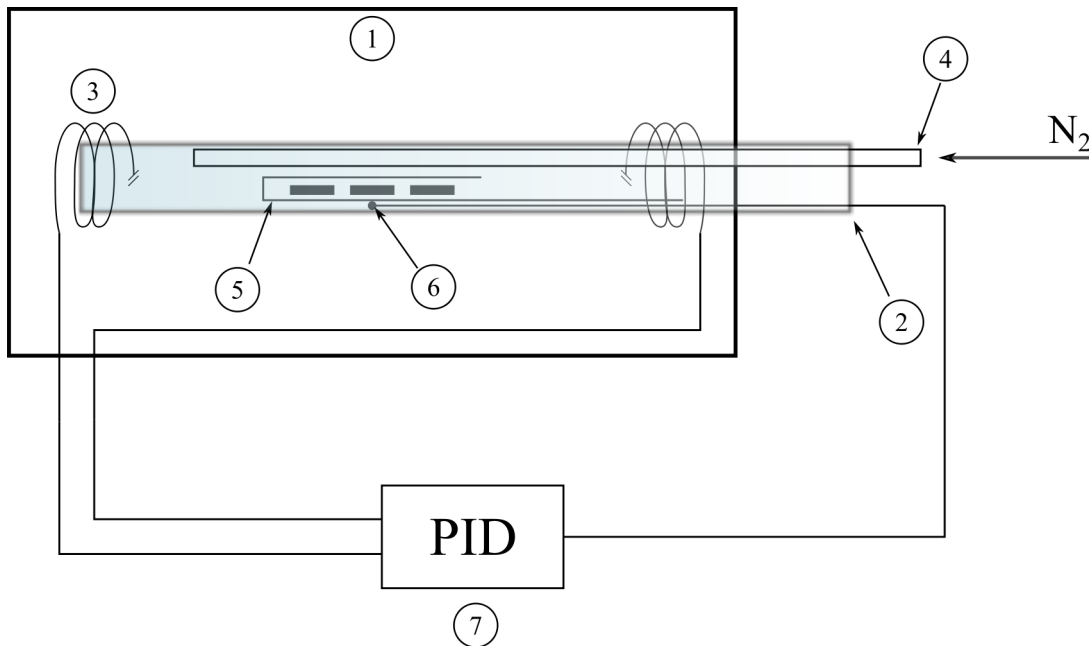


Figura 2.3: Esquema simple del horno utilizado en este trabajo para llevar a cabo los recocidos de las películas de a-Si:H. Sus partes son: 1. carcasa externa, 2. tubo de cuarzo abierto en un sólo extremo, 3. bobinado de alambre calefactor, 4. tubo de cuarzo para circulación de N_2 , 5. bandeja portamuestra, 6. termocupla, 7. controlador de temperatura PID.

de cuarzo (4) de diámetro pequeño. El gas escapa por la tapa no hermética, lo cual impide el ingreso de aire del exterior. Tanto la termocupla (6) como el alambre calefactor (3) se conectan al controlador PID (7) para regular la temperatura. El controlador utilizado es un Novus N1100, que permite programar procesos de recocido térmico de hasta 49 etapas. Un proceso típico de recocido para llevar a cabo la SPC, que fue utilizado en el Capítulo 3 de este trabajo, puede verse en la Fig. 2.4.

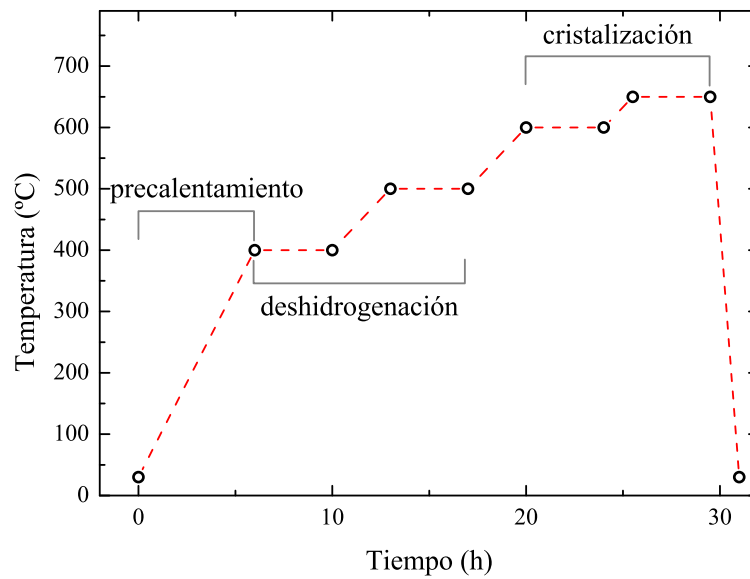


Figura 2.4: Evolución de la temperatura con el tiempo durante un proceso de recocido para llevar a cabo la cristalización por SPC de películas de a-Si:H. Esta rampa de temperatura se utilizó en las experiencias detalladas en el Capítulo 3.

2.3.2. Cristalización inducida por Ni

Ciertos metales inducen cristalización cuando reaccionan con átomos de Si. Tal es el caso del Al, Au, Ag, Ni, entre muchos otros. Dependiendo del metal, el Si puede formar *siliciuros* o *eutécticos*. Como ya se dijo anteriormente, el Al y el Ni son los metales más interesantes para inducir la cristalización del a-Si, ya que reducen la temperatura requerida y permiten obtener granos cristalinos relativamente grandes. Las ventajas del Ni sobre el Al, por las cuales fue elegido para la investigación desarrollada en la presente tesis, se enumeraron previamente en la Sección 1.2.2. El Ni forma siliciuros (Ni_2Si , NiSi y NiSi_2) y se ha demostrado que da lugar al crecimiento de granos más grandes que el Al, lo cual es una de sus ventajas más importantes. Además, las cantidades requeridas de Ni para inducir la cristalización son menores y por ende la contaminación metálica se reduce considerablemente. Las densidades superficiales necesarias de Ni para inducir la cristalización están en el orden de 10^{14} át./ cm^2 , lo cual representa menos de una capa atómica de Ni. Existe acuerdo general en cuanto a que la cristalización está mediada por la formación de núcleos de NiSi_2 . Este compuesto posee una estructura del tipo *fluorita* (CaF_2) [60] cuya constante de red es muy similar a la del c-Si, siendo solo un 0,4% más chica [61, 62]. En la Fig. 2.5 se muestra la estructura cristalina del NiSi_2 .

Mediante la implantación de átomos de Ni sobre películas de a-Si, y luego de un recocido a 400°C por 3 h, se forman precipitados octaédricos de NiSi_2 [63, 64]. Si se

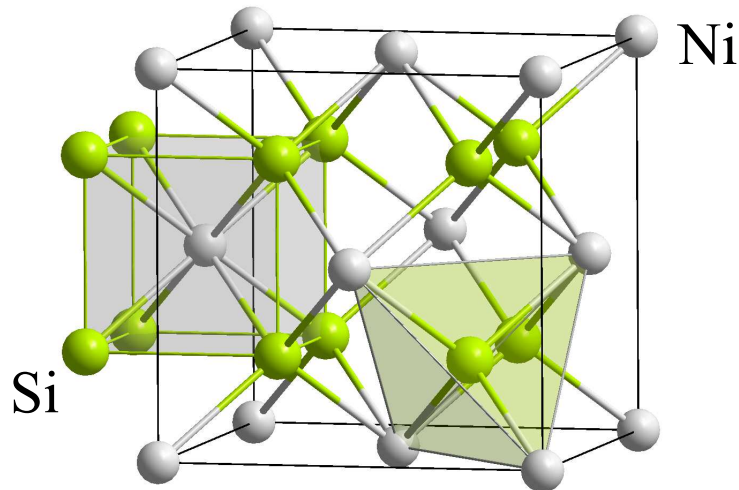


Figura 2.5: Estructura cristalina del tipo fluorita, que coincide con la del NiSi_2 . La constante de red de este compuesto difiere en 0,4% de la del c-Si.

eleva la temperatura del recocido a $500\text{ }^\circ\text{C}$ se produce la nucleación de c-Si en una o más caras de estos precipitados que, luego de migrar, permiten el crecimiento de agujas de c-Si paralelas a la dirección $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ a medida que avanzan por difusión. De esta manera, la cristalización del Si depende de la orientación de los precipitados sobre el a-Si, siendo aquéllos orientados en la dirección $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ los que tendrán una mayor chance de dar lugar a un crecimiento extendido de c-Si. Hayzelden *et al.* [63] han sugerido que el potencial químico del Ni es menor en la interfase $\text{NiSi}_2/\text{a-Si}$, mientras que el potencial químico de los átomos de Si es menor en la interfase $\text{NiSi}_2/\text{c-Si}$. Esto resulta en una fuerza motriz que induce a los átomos de Ni a moverse hacia el a-Si para reducir la energía libre. A continuación, el Ni reacciona con el a-Si para formar NiSi_2 y así continúa el proceso sucesivamente. Los átomos de Si que quedan detrás se acoplan a la estructura modelo del NiSi_2 para formar c-Si, debido a que el potencial químico resulta menor en la interfase $\text{NiSi}_2/\text{c-Si}$. A medida que el frente de NiSi_2 avanza hacia el a-Si, cierta cantidad de Ni queda atrapado en el c-Si. Se ha demostrado en la Ref. [65] que puede obtenerse pc-Si de buena calidad con densidades superficiales de Ni entre $5,1 \times 10^{13}$ y $1,9 \times 10^{14}$ át./ cm^2 .

Como resultado del proceso NIC pueden observarse dos tipos de estructuras de grano: en forma de *disco* o en forma de *agujas*. Esta última estructura suele denominarse *acicular*. El parámetro principal que afecta a la estructura es la densidad de Ni, aunque otros parámetros como la velocidad de calentamiento o las propiedades del a-Si también influyen. Kim *et al.* [66] han obtenido granos con forma de disco con densidades de Ni de $\sim 10^{13}$ át./ cm^2 . A pesar de esta diferencia entre la estructura en forma de disco y acicular,

el frente de cristalización avanza siempre en forma de agujas como se verá más adelante.

La densidad de Ni luego de la cristalización es considerablemente mayor en los bordes de grano que dentro de los granos, aunque una concentración importante queda también en el centro donde se produjo la nucleación del NiSi_2 [67]. La importante precipitación hacia los bordes de grano se debe a la rápida difusión del Ni en la estructura de Si y al buen atrapamiento que se da en la interfase entre el c-Si y el a-Si. Durante el proceso de MILC (cristalización lateral) con Ni se pueden diferenciar cuatro regiones [68, 69], a saber: la zona de nucleación, la zona ya cristalizada, la zona del frente de cristalización y la zona que permanece amorfa (ver Fig. 2.6). La zona de nucleación corresponde al lugar donde se

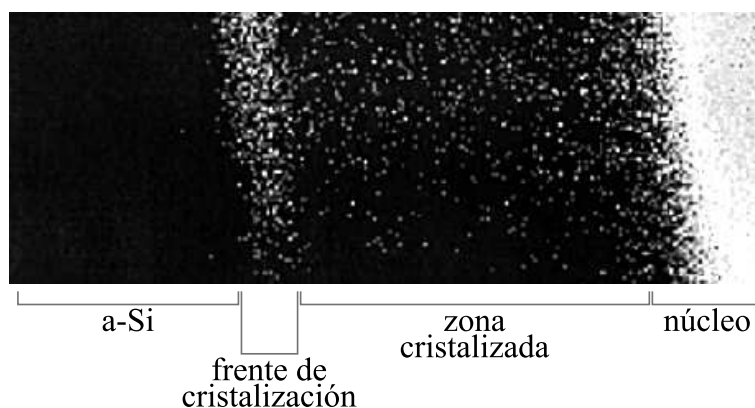


Figura 2.6: Esquema de las regiones que pueden diferenciarse durante el proceso de cristalización por NIC. Basado en la Ref. [68].

formó el núcleo inicial de NiSi_2 ; la zona ya cristalizada corresponde a la región donde ya se llevó a cabo la difusión del Ni con la correspondiente formación de estructuras de c-Si; y el frente de cristalización coincide con el borde de grano que se encuentra avanzando hacia la estructura de a-Si sin cristalizar. El ancho del frente de cristalización se estimó en alrededor de $0,5 \mu\text{m}$ según las Refs. [68] y [69]. Como puede observarse en la Fig. 2.6, la mayor concentración de Ni se encuentra en el centro de nucleación. Menores concentraciones se ven en la zona cristalizada y una gran densidad se observa también en el frente de cristalización. Cuando el proceso NIC se lleva a cabo a partir de una densidad homogénea de Ni sobre la película de a-Si, y no a partir de un electrodo de Ni como es el caso de la Fig. 2.6, la situación es similar y las cuatro regiones siguen distinguiéndose, aunque el tamaño de la zona de nucleación y la concentración de Ni en ella son considerablemente menores.

En general hay concordancia en cuanto a la formación del NiSi_2 y a su difusión en el material amorfo dejando detrás c-Si, pero el efecto de átomos dopantes a nivel

microestructural es todavía incierto. El fósforo, por ejemplo, se caracteriza por su habilidad de atrapar elementos metálicos de transición. Por lo tanto podría capturar cierta fracción de NiSi_2 y, de esta manera, retardar la cristalización lateral o favorecer el crecimiento de agujas cristalinas en algunas direcciones [66, 70]. Además, algunos autores han propuesto modelos matemáticos fenomenológicos, basados en resultados experimentales [64, 69], pero una descripción teórica completa está aún pendiente y ciertos aspectos del proceso de cristalización se encuentran abiertos a discusión.

A partir del Capítulo 4 de este trabajo se estudió en detalle el proceso NIC para obtener películas de pc-Si con gran tamaño de grano. Los recocidos se realizaron en el mismo horno convencional que fue utilizado para llevar a cabo la cristalización por SPC (Fig. 2.3). Previo a los recocidos, a las películas de a-Si:H se les depositó Ni por sputtering, como se describió en la Sección 2.2. Un proceso de recocido típico para alcanzar la cristalización por NIC se presenta en la Fig. 2.7.

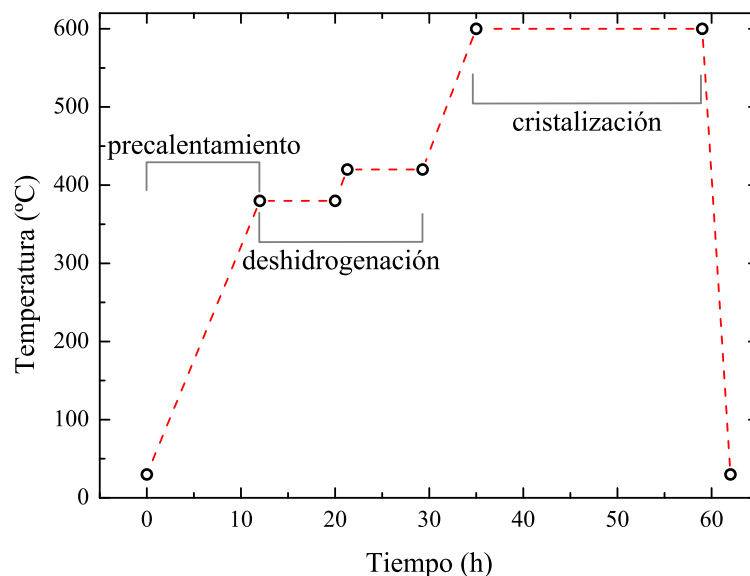


Figura 2.7: Proceso de recocido típico para llevar a cabo la cristalización por NIC de películas de a-Si:H. Esta rampa de temperatura, en algunos casos con ciertas modificaciones leves, se utilizó en las experiencias descritas a partir del Capítulo 4.

2.4. Caracterización morfológica y estructural

Existen diversas técnicas experimentales para analizar la estructura de las películas de a-Si:H y seguir su evolución durante la cristalización. A continuación se detallan brevemente aquellas que fueron utilizadas durante el presente trabajo de investigación

y las condiciones particulares bajo las cuales se aplicaron.

2.4.1. Espectroscopía óptica

Las técnicas espectroscópicas de transmitancia y reflectancia a través de películas delgadas permiten estudiar diversas características de las mismas, desde el espesor físico hasta la existencia de regiones cristalinas en el material.

En este trabajo se utilizó la transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético para determinar constantes ópticas de las películas de a-Si:H, como el espesor y el índice de refracción, a partir del método de Swanepoel [71, 72]. Este método es uno de los más aplicados para la determinación rápida del espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción de películas delgadas de a-Si:H. Además, una vez conocido el coeficiente de absorción como función de la longitud de onda, $\alpha(\lambda)$, es posible extraer el gap óptico de energía, E_g , mediante la fórmula de Tauc [73]

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B^{1/2}(h\nu - E_g), \quad (2.8)$$

donde h es la constante de Planck, $\nu = c/\lambda$ es la frecuencia óptica y B es una constante. El ancho del gap de energía se encuentra extrapolando la región lineal de la función $(\alpha h\nu)^{1/2}$ hasta el cruce con el eje de energías (abscisa).

En la Fig. 2.8 se puede ver un espectro de transmitancia típico de una película delgada de a-Si:H, depositada durante este trabajo de investigación, junto con los valores de los parámetros obtenidos de los cálculos. Las oscilaciones se deben a las interferencias constructivas y destructivas que se dan en la interfase entre el vidrio y la película. Para el ajuste del índice de refracción se toma la forma funcional de Cauchy hasta el segundo término, dada por

$$n(\lambda) = \frac{n_0}{\lambda^2} + n_\infty, \quad (2.9)$$

donde n_0 y n_∞ se toman como parámetros libres y éste último representa el valor del índice de refracción para bajas energías. A mayor espesor de la película se obtiene una mayor cantidad de máximos y mínimos de interferencia en el espectro. Además, la amplitud de las oscilaciones aumenta para un mayor índice de refracción, n_∞ . La caída del espectro

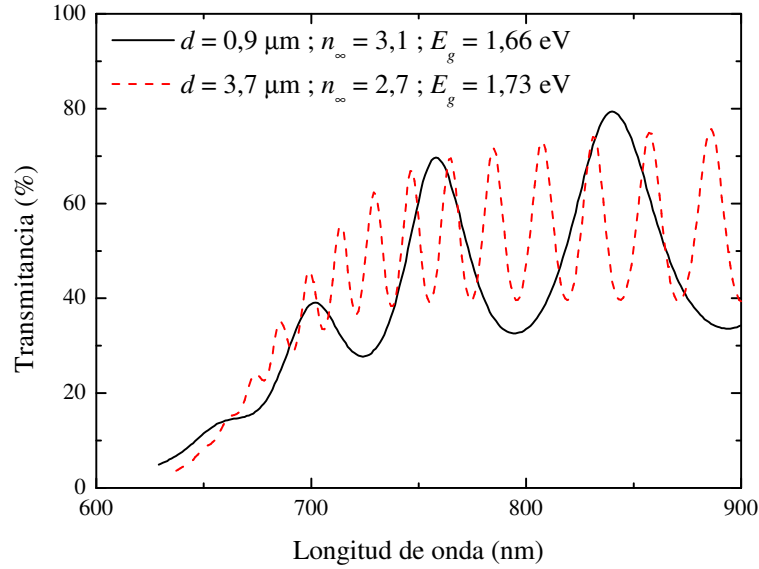


Figura 2.8: Espectros de transmitancia óptica de dos de las películas estudiadas en el Capítulo 3. La película con menor espesor (línea sólida negra) presenta menos oscilaciones que la de mayor espesor (línea de rayas roja). Se pueden apreciar las diferencias entre los valores calculados para el espesor, índice de refracción y gap óptico de ambos espectros.

para menores longitudes de onda se debe a la mayor absorción del a-Si:H a mayores energías. Tanto el método propuesto por Swanepoel como el de Tauc fueron utilizados sistemáticamente para determinar el espesor, el índice de refracción y el gap óptico de las películas depositadas durante este trabajo. Las mediciones de transmitancia se llevaron a cabo en un espectrofotómetro UV/VIS Pharmacia LKB Novaspec II, cuyo rango de longitudes de onda es 325–900 nm.

Por su parte, la reflectancia de las películas en el rango visible también es útil para determinar espesores y, además, en conjunto con las mediciones de transmitancia permite estimar el coeficiente de absorción, según la ley simple

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)d], \quad (2.10)$$

donde $I(\lambda)$ es la intensidad medida por el detector para cada longitud de onda, $I_0(\lambda)$ es la intensidad que recibe la película para cada longitud de onda, $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción y d es el espesor. Teniendo en cuenta que la lectura del detector del espectrómetro utilizado se normaliza para cada longitud de onda, se tiene que $I_0(\lambda) = 1 - R(\lambda)$, donde $R(\lambda)$ es la reflectancia de la película e $I(\lambda)$ equivale a la transmitancia, $T(\lambda)$. Por lo tanto, se puede conocer $\alpha(\lambda)$ mediante la expresión

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{1 - R(\lambda)}{T(\lambda)} \right]. \quad (2.11)$$

Si bien en la presente investigación se han realizado mediciones de transmitancia y de reflectancia en el rango visible del espectro, no se ha profundizado en el análisis del coeficiente de absorción de las películas. Por lo tanto las mediciones de reflectancia en el rango visible han sido utilizadas sólo de manera complementaria a lo largo del trabajo.

Reflectancia en el rango ultravioleta

La reflectancia del Si en el rango ultravioleta (UV, $\lambda < 400$ nm o $h\nu > 3,1$ eV) es importante desde el punto de vista del análisis de la cristalización del a-Si:H, dado que el c-Si posee dos transiciones electrónicas características en este rango de energías, denominadas E_1 y E_2 . La transición E_1 ($\lambda \approx 365$ nm) aparece debido al gran paralelismo existente entre las bandas de energía del Si en el eje $\Gamma-L$ de la zona de Brillouin. Por su parte, la transición E_2 ($\lambda \approx 280$ nm) se debe a la existencia del mínimo de la banda de conducción, que se sitúa alrededor del punto X de la zona de Brillouin [74]. Por lo tanto, en este trabajo se utilizó la reflectancia en este rango de energías para investigar la presencia de dominios cristalinos en el material y para analizar principalmente la calidad cristalina de las películas cristalizadas. En la Fig. 2.9 se pueden ver espectros de reflectancia en el UV de películas de pc-Si y a-Si:H obtenidos en este trabajo. Como referencia, se incluye también la reflectancia del c-Si. A partir de estos espectros se obtuvieron parámetros que

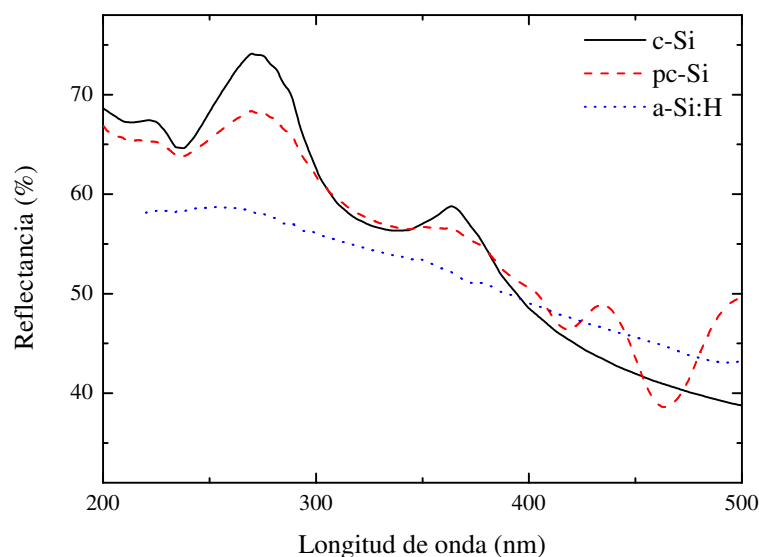


Figura 2.9: Reflectancia en el rango UV del c-Si (línea sólida negra), del pc-Si (línea de rayas roja) y del a-Si:H (línea de puntos azul). El pc-Si presenta los picos característicos del c-Si aunque con menor intensidad, que no se distinguen en absoluto para la película amorfa.

se utilizan generalmente como figuras de mérito de la calidad cristalina, en relación a la reflectancia del c-Si (ver ecuaciones 3.4 y 3.5 del Capítulo 3). Esta técnica se utilizó

ampliamente a lo largo de la investigación como puede verse en los Capítulos 3 al 7.

En los Capítulos 3 y 4 las mediciones de reflectancia en el UV se realizaron en un espectrómetro UV/VIS/NIR Hitachi-Perkin-Elmer 330, cuyo rango de longitudes de onda es 200–2500 nm, con un accesorio que permite medir en condiciones de bajo ángulo de incidencia. A partir del Capítulo 5 se utilizó un espectrómetro UV/VIS/NIR Shimadzu UV-3600, cuyo rango de longitudes de onda es 185–3300 nm, en conjunto con una esfera integradora ISR-3100, que permite medir reflectancia difusa, reflectancia especular, o reflectancia total (difusa + especular). Los espectros medidos en este trabajo corresponden a la reflectancia total de las películas.

Transmitancia en el rango infrarrojo

Mediante el análisis de la transmitancia de películas delgadas de a-Si:H en el rango infrarrojo (IR, $\lambda > 700$ nm o $h\nu < 1,8$ eV) se cuantificó la cantidad de H ligado existente en las películas estudiadas en este trabajo, tanto en su estado inicial como en su evolución durante la cristalización. Los enlaces Si-H_n (con $n = 1, 2$ o 3) poseen modos de vibraciones típicos en este rango de energías y, por lo tanto, la transmitancia se puede relacionar con la cantidad de enlaces que son excitados y con la forma en la que el H se encuentra asociado al a-Si. Los enlaces Si-H₁, o simplemente Si-H, se denominan mono-hidruros, mientras que los enlaces Si-H₂ y Si-H₃ se denominan di- y tri-hidruros respectivamente. El modo de oscilación de *vaivén* o *wagging* de todos estos enlaces contribuye al pico de absorción correspondiente a 640 cm^{-1} ($\lambda \approx 15,6\ \mu\text{m}$). Por su parte, los mono-hidruros contribuyen también al modo de *estiramiento* o *stretching* centrado en 2000 cm^{-1} ($\lambda \approx 5\ \mu\text{m}$) mientras que el stretching de di- y tri-hidruros contribuye al pico centrado en 2100 cm^{-1} ($\lambda \approx 4,7\ \mu\text{m}$). Otro modo de oscilación de di- y tri-hidruros, denominado de *flexión* o *bending*, aporta a los picos centrados en 850 y 890 cm^{-1} ($\lambda \approx 11,8$ y $11,2\ \mu\text{m}$). Estos modos se pueden ver en el espectro de la Fig. 2.10, que corresponde a la muestra depositada a $200\text{ }^\circ\text{C}$ del Capítulo 3. En dicho capítulo se detallan los cálculos realizados para determinar la forma en la que el H se encuentra incorporado dentro de la matriz amorfa del Si.

El sistema de medición utilizado fue un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum RX-FTIR System que permite medir en el rango de números de onda entre $350\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a longitudes de onda entre $28,5\text{--}2,5\ \mu\text{m}$, respectivamente.

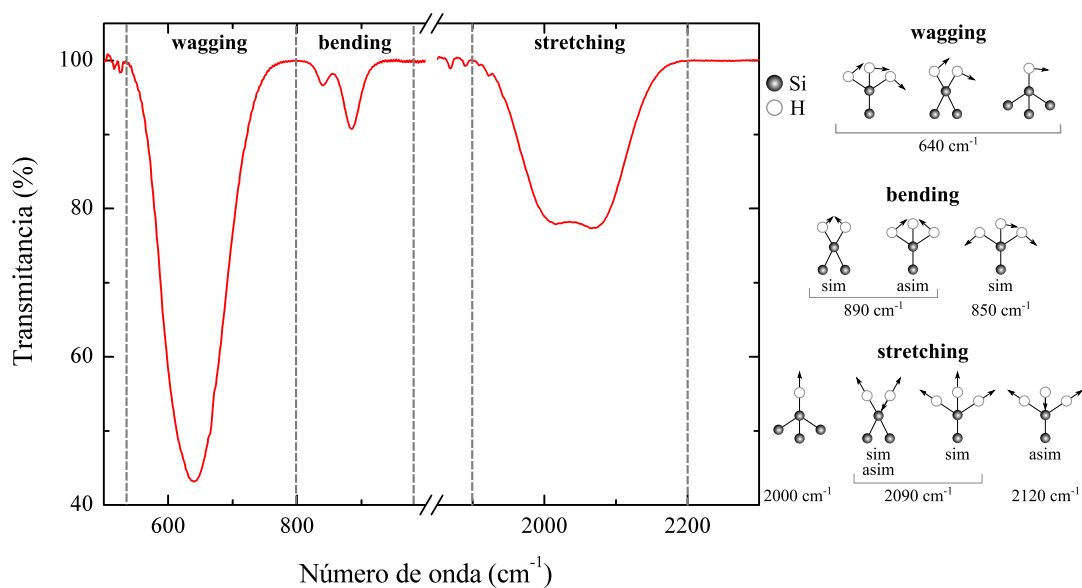


Figura 2.10: Espectro típico de la transmitancia en el IR de una película de a-Si:H estudiada en este trabajo. A la derecha del gráfico se muestran los diferentes modos de vibración de los enlaces Si-H_n que contribuyen a la absorción para diferentes números de onda.

2.4.2. Microscopía

La microscopía en general ha sido una de las técnicas más importantes para el avance de la tecnología ya que ha permitido ampliar la visión del hombre a estructuras o procesos existentes a escalas por debajo del orden del micrón. A continuación se detallan las técnicas microscópicas que han sido utilizadas en mayor o menor medida a lo largo del presente trabajo de investigación.

Microscopía óptica

Se denomina así a las técnicas microscópicas que se basan en sistemas de lentes para llevar a cabo la amplificación de la imagen. Debido al fenómeno de la difracción, los microscopios ópticos están limitados a observar estructuras con tamaños por encima de 0,2 μm . La *microscopía óptica* (MO) es muy adecuada para analizar de manera rápida el avance de la cristalización en películas policristalinas, ya que se obtienen granos con tamaños del orden o mayores a 1 μm . Además se puede analizar la existencia de defectos como agujeros (o *pinholes*) que provengan de la propia deposición de las películas o que surjan luego de efectuar los procesos térmicos necesarios para alcanzar la cristalización. Los pinholes son sumamente perjudiciales ya que pueden crear cortocircuitos internos cuando las películas policristalinas se ensamblan para confeccionar una celda solar, afectando a sus propiedades eléctricas.

En el presente trabajo de investigación se utilizó principalmente la MO, en modo reflexión y transmisión, para la determinación de la existencia de granos cristalinos o bordes de grano y también para calcular el tamaño de grano medio de las películas policristalinas obtenidas mediante NIC, que se encuentra por encima de los 10 μm . En la Fig. 2.11 se puede ver una imagen de MO que corresponde a la muestra con mayor tamaño de grano que se ha obtenido en este trabajo, que supera los 500 μm . Cuando el proceso de

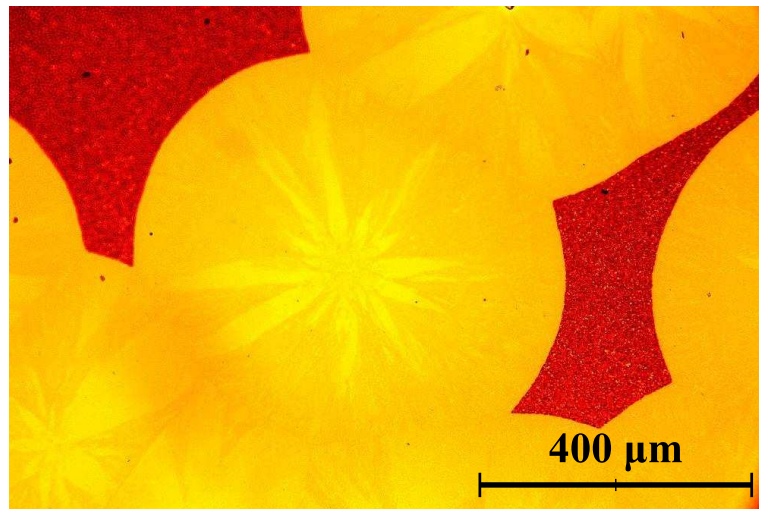


Figura 2.11: Imagen de MO de una muestra de a-Si:H cristalizada mediante NIC. El tamaño de grano resultante ($> 500 \mu\text{m}$) ha sido el mayor obtenido en el transcurso de este trabajo. No se ha encontrado tamaño superior en la literatura. Los granos cristalinos se ven de un color más claro que el material amorfo remanente, que aparece más oscuro.

cristalización se encuentra en un estado intermedio, como en el caso de la Fig. 2.11, los granos pueden distinguirse fácilmente respecto de la fracción amorfa remanente que suele verse con un color más oscuro. Sin embargo, cuando la cristalización se ha completado esta diferencia de colores no se aprecia, dificultándose tanto la observación como las mediciones del tamaño de grano. A pesar de esto, los granos pueden distinguirse si a la película se le realiza un ataque químico previo con alguna solución que sea capaz de *marcar* los bordes de grano. A lo largo de esta investigación se utilizó la solución *Secco* para este propósito [75], cuyos componentes principales son el dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) diluido al 0,15 M en agua y ácido fluorhídrico (HF) diluido al 50% en agua. La composición utilizada en este trabajo es $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(0,15 \text{ M}):\text{HF}(50\%):\text{H}_2\text{O}$ en proporción 1:2:12 en volumen. El HF remueve en primer lugar el óxido nativo superficial de la película, mientras que el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (altamente oxidante) reacciona luego con los enlaces libres de Si que predominan en las zonas defectuosas del borde de grano. El HF continúa entonces removiendo el óxido creado por el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, y así sucesivamente avanza el ataque químico. En general, con un tiempo de inmersión de la película entre 30 y 60 s en esta solución se

consigue observar los bordes de grano a través del microscopio.

Para realizar las observaciones y para obtener las imágenes digitalizadas se utilizó un microscopio Olympus BX51 con una cámara digital Canon DSLR acoplada y conectada a una computadora.

Microscopía electrónica de barrido

Los microscopios electrónicos de *barrido* (*scanning electron microscope*, SEM) poseen la ventaja de no utilizar lentes ni luz y por lo tanto se evitan los problemas de difracción y aberraciones inherentes a los sistemas ópticos comunes. En su lugar, utilizan electroimanes y electrones, respectivamente. Estos microscopios permiten observar estructuras con tamaños tan pequeños como 4 nm. En lo que concierne a la aplicación de esta técnica para el trabajo de investigación desarrollado, se pudo observar con gran detalle el avance de la cristalización por el proceso NIC, como puede verse en las imágenes de la Fig. 2.12 y la Fig. 4.3 del Capítulo 4. Las imágenes SEM obtenidas en este trabajo se adquirieron en

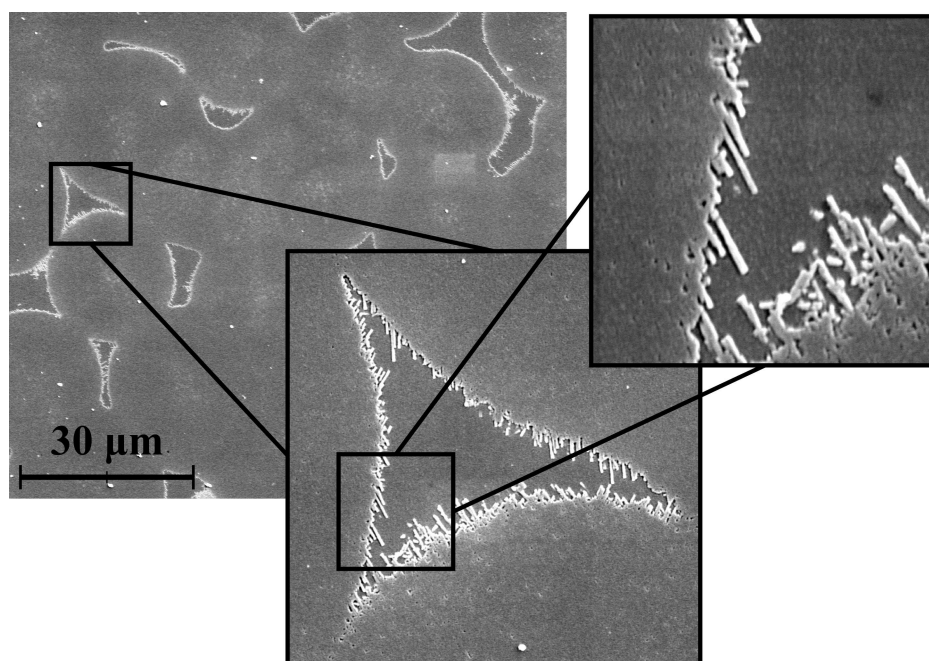


Figura 2.12: Imagen de SEM en la que se aprecian ampliaciones sucesivas del borde de grano, donde puede verse el crecimiento de los granos en forma de red de agujas en la cristalización por NIC. La imagen corresponde a una de las películas estudiadas en el Capítulo 4.

un microscopio electrónico JEOL JSM-35C.

Microscopía de fuerza atómica

En esta técnica de microscopía, denominada de *fuerza atómica* (*atomic force microscopy*, AFM), se alcanzan resoluciones de fracciones de nanómetro. El principio de operación se basa en la medición por métodos ópticos de la deflexión de una punta muy pequeña (*cantilever*) que escanea la superficie de la muestra. La deflexión se produce por las fuerzas que aparecen entre los átomos de la muestra bajo estudio y el extremo agudo del cantilever. En este trabajo se realizaron mediciones de AFM en un sistema NANOTEC sólo de manera complementaria para la caracterización estructural de las películas policristalinas. En particular, en la Fig. 2.13 se puede apreciar una imagen de AFM de la cristalización epitaxial de una película de a-Si:H sobre una semilla policristalina, que se obtuvo durante los estudios detallados en el Capítulo 5.

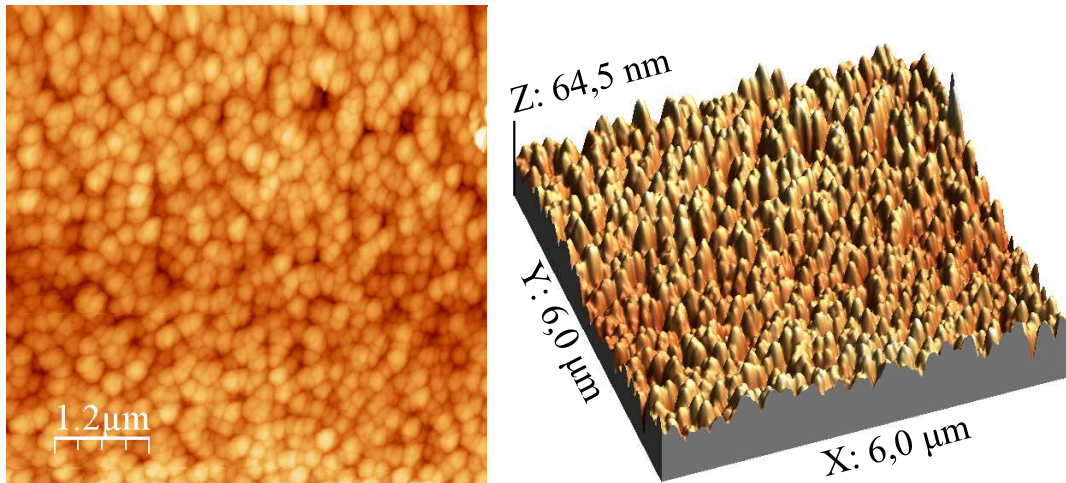


Figura 2.13: Imagen de AFM de la superficie de una película de a-Si:H cristalizada en forma epitaxial sobre una capa semilla policristalina.

2.4.3. Difracción de rayos X

La *difracción de rayos X* (*X-ray diffraction*, XRD) se utiliza ampliamente para analizar la estructura de diferentes materiales y sustancias. Su utilidad radica en que la longitud de onda de este tipo de radiación electromagnética coincide con el orden de tamaños de las distancias que separan a los átomos en la estructura cristalina de un sólido. Para películas de a-Si, comúnmente se hace uso de los rayos X provenientes de un blanco de Cu bombardeado con electrones, que poseen una longitud de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ y corresponden a la transición electrónica denominada K_α . En este trabajo, las mediciones se realizaron en la configuración denominada Bragg-Brentano (o $\theta-2\theta$) que consiste en irradiar la película

con un ángulo de incidencia θ y detectar los rayos dispersados en un ángulo 2θ . El ángulo θ se varía en el rango deseado y el ángulo de detección 2θ varía también en consecuencia, como se observa en la Fig. 2.14. Ésta es la configuración típica utilizada para analizar la existencia de dominios cristalinos dentro de las películas. Otra configuración posible en la

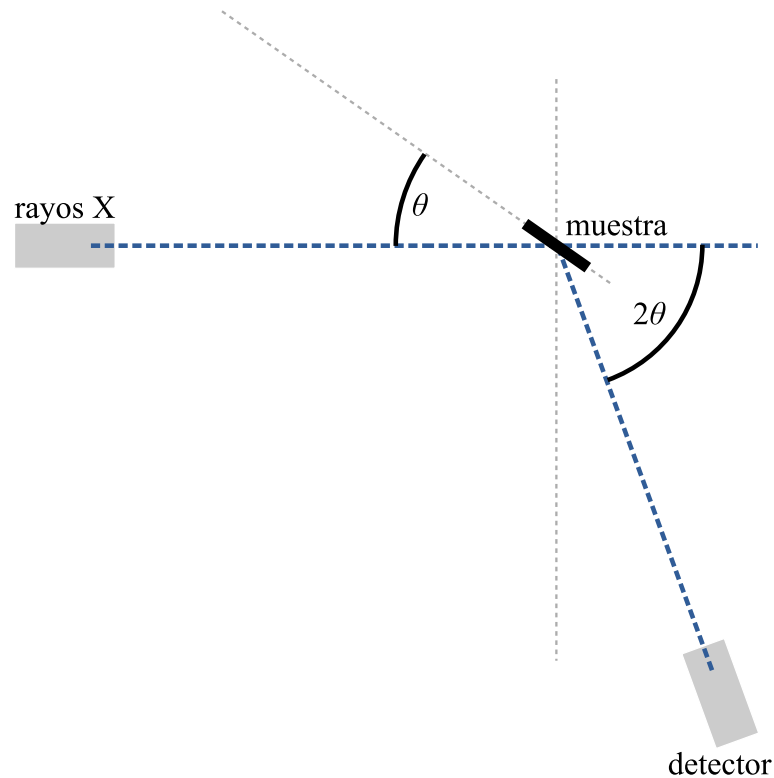


Figura 2.14: Esquema experimental para la medición de XRD. Los ángulos θ y 2θ varían simultáneamente, lo cual se denomina configuración Bragg-Brentano o θ - 2θ .

que se varía sólo uno de los ángulos, manteniendo el otro fijo, se utilizó para mediciones de *mosaicidad* en las películas policristalinas, como se describe más abajo.

Los materiales cristalinos difractan los rayos X en ángulos característicos debido a la periodicidad de su estructura cristalina, que determina los planos cristalinos y sus correspondientes índices de Miller (hkl). La distancia interplanar de una misma familia de planos, en el caso de una estructura cúbica, está dada por

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (2.12)$$

donde a es la constante de red del material. En el caso del c-Si, por ejemplo, la constante de red es de $5,4307 \text{ \AA}$ y por lo tanto la distancia entre planos de la familia $\{1\ 1\ 1\}$ es $d_{111} = 3,1354 \text{ \AA}$ (ver Fig. 2.15).

La condición necesaria (ley de Bragg) para que exista difracción de los rayos X en una

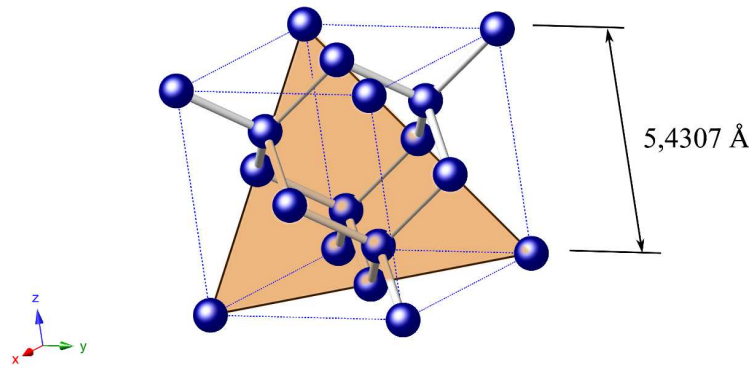


Figura 2.15: Estructura cristalina del Si, cuya constante de red es $a = 5,4307 \text{ \AA}$. El área sombreada corresponde al plano (1 1 1).

familia de planos es que

$$m\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \tag{2.13}$$

donde m es un número entero. De esta manera, cada estructura cristalina tendrá su espectro de picos de difracción característicos en función del ángulo 2θ . El espectro de polvo de c-Si ideal, es decir aquél en el cual todas las orientaciones cristalinas se encuentran con igual probabilidad, se presenta en la Fig. 2.16. En el rango $25^\circ < 2\theta < 60^\circ$ se observan tres picos, que corresponden a los planos (1 1 1) para $2\theta = 28,4^\circ$, (2 2 0) para $2\theta = 47,4^\circ$ y (3 1 1) para $2\theta = 56,4^\circ$.

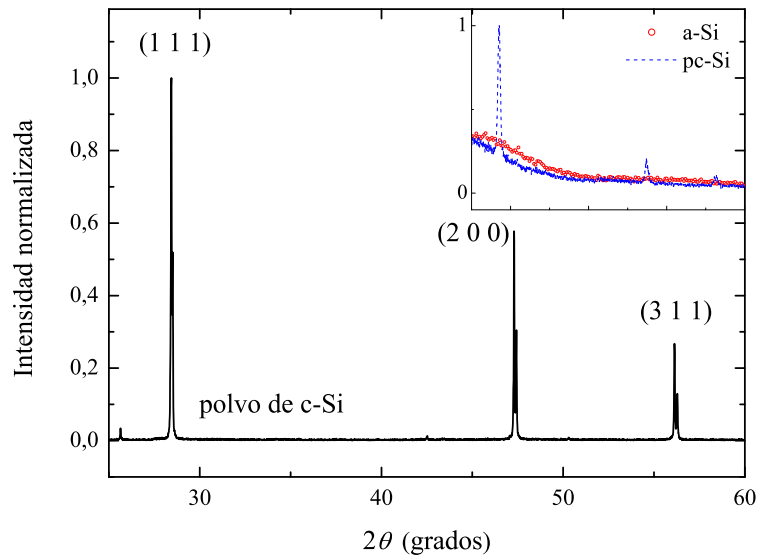


Figura 2.16: Espectro de polvo de c-Si (negro) con los tres picos característicos en el rango $25^\circ < 2\theta < 60^\circ$. En el inserto se pueden apreciar espectros medidos de una muestra amorfa (círculos rojos) y una policristalina cristalizada por NIC (línea de rayas azul), obtenidas durante este trabajo.

Mediante la comparación de las intensidades relativas de los picos en el espectro de polvo de c-Si ideal con las de los espectros medidos en las muestras bajo estudio se pueden determinar ciertas propiedades del material, como son la presencia de dominios o granos cristalinos, la existencia de alguna *orientación preferencial* de cristalización y la mosaicidad de los cristales. El *ancho de los picos a la mitad de la altura máxima*, o *full width at half maximum* (FWHM), generalmente se utiliza para la determinación del tamaño de grano. El grado de orientación preferencial de los cristales puede calcularse a partir de la siguiente expresión

$$\alpha_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^P}{\sum_{hkl} I_{hkl}/I_{hkl}^P}, \quad (2.14)$$

donde I_{hkl} es la intensidad correspondiente al pico (hkl) y el supraíndice P denota la intensidad correspondiente en el espectro patrón. La técnica de XRD se aplicó a lo largo de toda esta investigación para analizar el avance de la cristalización, la cristalinidad y la orientación preferencial de las películas policristalinas resultantes, como puede verse en los Capítulos 3, 4 y 5.

A partir de mediciones de XRD, también puede conocerse la mosaicidad de las películas cristalizadas. Este parámetro cuantifica cuál es el grado promedio de desorientación entre iguales planos cristalinos pertenecientes a diferentes dominios cristalinos. La medición de esta propiedad se realizó con el mismo esquema experimental de la Fig. 2.14 [76, 77] aunque la variación del ángulo θ deja de estar ligada a la variación del ángulo 2θ . En primer lugar se mide el espectro en la configuración $\theta-2\theta$ y se determina la posición exacta de uno de los picos de difracción, que se elige para el análisis. Eligiendo por ejemplo el pico (2 2 0), se tendrá $2\theta_0 = 46,33^\circ$ y $\theta_0 = 23,165^\circ$. Luego se toman sucesivos espectros variando el ángulo de incidencia en una cantidad $\Delta\theta = \theta - \theta_0$ y escaneando con el detector el mismo rango en 2θ para cada $\Delta\theta$. Los espectros obtenidos para una de las películas policristalinas estudiadas se grafican a continuación en un mapa de contorno centrado en la posición $(2\theta_0, \theta_0)$, obteniéndose lo que se presenta en la Fig. 2.17. Como comparación, en el caso de un monocristal ideal (c-Si) el mapa de contorno resultante alrededor de algún pico de difracción, siempre y cuando se desprecie el ancho instrumental, sería una delta de Dirac en dos dimensiones centrada en $(2\theta_0, \theta_0)$.

La mosaicidad está directamente relacionada con el FWHM de la distribución de

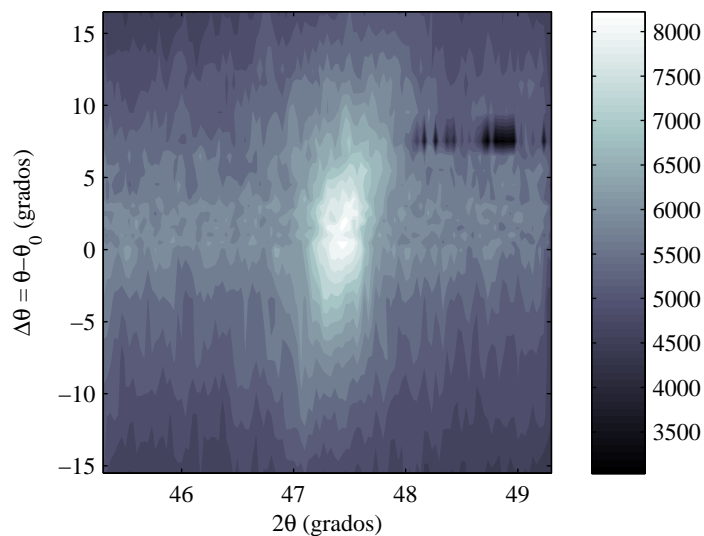


Figura 2.17: Mapa de contorno de los espectros de XRD de una película de pc-Si obtenida en este trabajo. Los espectros corresponden al pico (2 2 0) del Si, donde $2\theta_0 = 46,33^\circ$ y $\theta_0 = 23,165^\circ$ en este caso. La película fue cristalizada por NIC.

valores de la integral en 2θ de cada espectro como función de $\Delta\theta$. Esto se puede apreciar en la Fig. 2.18.

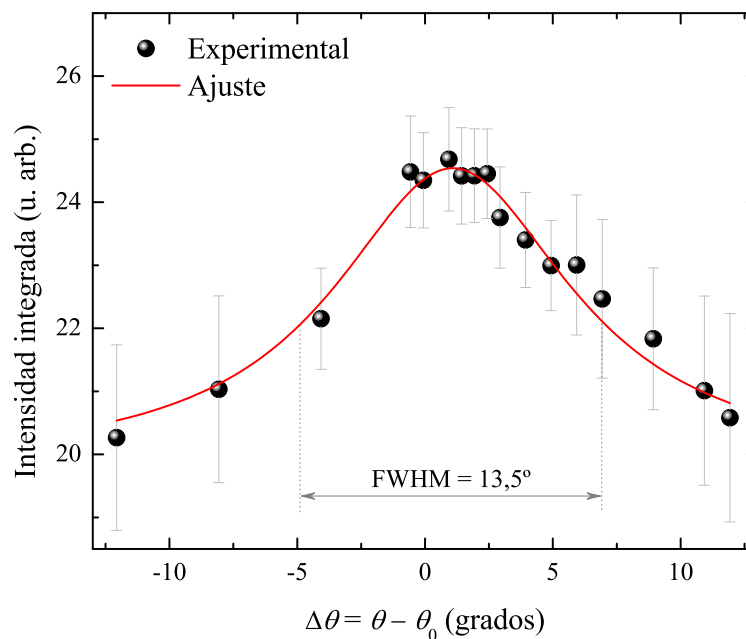


Figura 2.18: Gráfico de la integral en 2θ de los espectros de la Fig. 2.17 como función de $\Delta\theta$, para calcular la mosaicidad del material policristalino a partir del FWHM de la distribución.

El equipo en el que se llevaron a cabo las mediciones de XRD es un difractómetro Shimadzu XD-D1, operando con la línea K_α del Cu, que permite medir en la configuración Bragg-Brentano de la Fig. 2.14 o variando sólo el ángulo 2θ mientras se mantiene fijo el ángulo de incidencia θ . El voltaje y la corriente aplicados para el bombardeo electrónico del blanco de Cu fueron de 30 kV y 40 mA, respectivamente.

2.4.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se utiliza para estudiar modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia de moléculas o átomos en sustancias o materiales. Se basa en la dispersión inelástica de la luz monocromática producida por la interacción de ésta con los diferentes modos mencionados, que producen un corrimiento en la longitud de onda respecto de aquella con la cual se excita al sistema. El espectro obtenido representa la intensidad detectada en función del *corrimiento Raman*, $\Delta\nu$, respecto de la longitud de onda de referencia, λ_0 , siendo

$$\Delta\nu = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}. \quad (2.15)$$

El espectro Raman del c-Si presenta un pico intenso característico centrado en $\Delta\nu \approx 521 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde al modo TO (fonón transversal óptico). Por su parte, el espectro del a-Si:H se caracteriza por cuatro bandas, siendo la más intensa la correspondiente al modo TO que se centra en 480 cm^{-1} . Las demás bandas se localizan en 380 cm^{-1} para el modo LO (fonón longitudinal óptico), en 310 cm^{-1} para el modo LA (fonón longitudinal acústico) y en 150 cm^{-1} para el modo TA (fonón transversal acústico) [78]. En un estado intermedio entre el a-Si:H y el pc-Si el espectro presentará características de ambas fases, un pico lorentziano en 521 cm^{-1} y dos picos gaussianos localizados aproximadamente en 480 cm^{-1} y 500 cm^{-1} correspondientes a la fase amorfa y a la fase *crystalina fina* o borde de grano, respectivamente [79].

En la Fig. 2.19 se presentan los espectros Raman de a-Si:H y de nc-Si, obtenidos de la película depositada a 200°C del Capítulo 3. Además se grafica el espectro del c-Si como referencia. El corrimiento δ en la posición del pico de 521 cm^{-1} respecto del c-Si está relacionado con las imperfecciones y tensiones internas presentes en la estructura cristalina del material, las cuales también producen un ensanchamiento del pico.

A partir de los espectros obtenidos en este trabajo se determinó la fracción cristalina del material mediante la expresión

$$X_c = \frac{A_{500} + A_{521}}{\alpha A_{480} + A_{500} + A_{521}}, \quad (2.16)$$

en la cual A_x es el área del pico centrado en x y el factor $\alpha = 0,8$ es una corrección debida

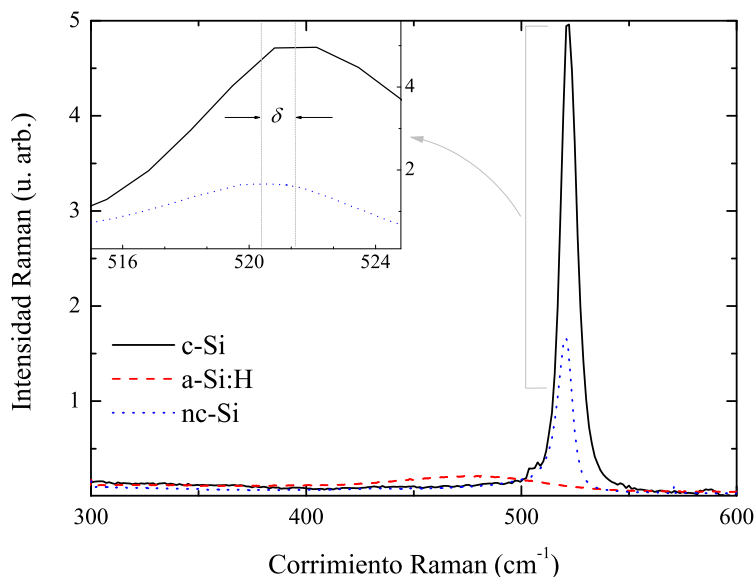


Figura 2.19: Comparación entre los espectros del c-Si (línea negra sólida), del a-Si:H (línea de rayas roja) y del nc-Si (línea de puntos azul) obtenidos de la película depositada a 200 °C del Capítulo 3. En el inserto se muestra el corrimiento en la posición del pico de 521 cm^{-1} , δ , debido a la presencia de imperfecciones y tensiones internas en el material.

a la mayor sección eficaz de excitación fonónica del a-Si [79]. La aplicación de esta técnica se realizó a lo largo de la investigación, siendo particularmente importante para el estudio llevado a cabo en el Capítulo 3.

Los espectros fueron adquiridos en un espectrómetro Dilor, bajo la iluminación de un láser de He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) que permite trabajar a potencias suficientemente bajas. Para descartar la cristalización local inducida por el láser, se adquirieron espectros sucesivos en cada medición y se analizó la evolución de la señal. El tiempo de integración de la señal de dispersión Raman fue de 300 s en cada espectro.

2.5. Caracterización electrónica

Si bien en la presente tesis se investigó en detalle la microestructura y el proceso de cristalización de las películas de a-Si:H y de pc-Si, también se hizo uso de técnicas experimentales para la medición de propiedades eléctricas. Las mismas son necesarias para analizar el efecto de la cristalización sobre parámetros como la conductividad, la fotoconductividad, la movilidad, el nivel de dopaje, entre otros, apuntando a las futuras aplicaciones a celdas solares.

Para llevar a cabo las mediciones eléctricas se fabricaron contactos eléctricos óhmicos sobre las películas. Los mismos se depositaron por evaporación de Al o Ag, llevada a

cabo en el mismo sistema de vacío presentado en la Fig. 2.2, con ligeras modificaciones. Para el caso del Al, la evaporación se realizó mediante el calentamiento de un filamento de tungsteno de 1,5 mm de diámetro sobre el cual se cuelgan *jinetillos* de un alambre delgado de Al ($\varnothing \approx 1$ mm). La circulación de una corriente eléctrica elevada (~ 20 A) por el filamento produce la fusión de los jinetillos y luego la evaporación de los mismos, despidiendo átomos de Al en todas direcciones (radialmente). Los átomos evaporados se depositan sobre la superficie de la película, que puede mantenerse a temperatura ambiente o ser calentada para obtener un contacto mejor. La muestra se cubre con una máscara para definir la forma de los contactos. Para evaporar Ag el mecanismo es el mismo, pero se reemplaza el filamento de tungsteno por una cuna de molibdeno.

2.5.1. Conductividad en función de la temperatura

La conductividad eléctrica del a-Si, del a-Si:H y de otros sistemas desordenados, sigue aproximadamente la ecuación de Arrhenius para un proceso activado,

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.17)$$

en un amplio rango de temperaturas [23].

En el a-Si:H, la energía de activación, E_a , está relacionada con los estados localizados del gap del semiconductor y se toma como la diferencia entre la energía del fondo de la banda de conducción, E_c , y la energía de Fermi, E_F , si el semiconductor es tipo n , o como la diferencia entre E_F y el tope de la banda de valencia, E_v , si el semiconductor es tipo p . Es decir que

$$E_a = \begin{cases} E_c - E_F & \text{para tipo } n \\ E_F - E_v & \text{para tipo } p \end{cases}. \quad (2.18)$$

La conductividad, σ , y la corriente eléctrica, I , están relacionadas a través de la geometría de los contactos y del voltaje aplicado, V , de la siguiente manera

$$\sigma = I \frac{l}{adV}, \quad (2.19)$$

donde se suponen contactos eléctricos coplanares y óhmicos, de ancho a y separados una

distancia l , depositados sobre la película semiconductor de espesor d . Ésta es la geometría utilizada en este trabajo y se puede ver en la Fig. 2.20.

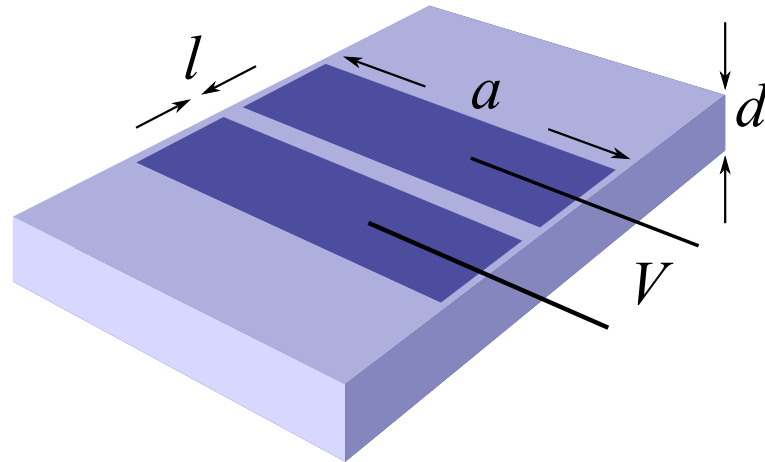


Figura 2.20: Geometría de los contactos coplanares entre los cuales se aplica una diferencia de potencial V para las mediciones de conductividad.

La posición del nivel de Fermi, E_F , dentro del gap está directamente relacionada con el nivel de dopaje del material. En este sentido, si el material es intrínseco, E_F debería estar posicionado en el medio del gap de energía o muy cercano a él. En cambio si el material presenta una posición de E_F por encima (debajo) del medio del gap se evidencia un dopaje tipo n (tipo p), como se aprecia en la Fig. 2.21. Por lo tanto, si se mide la conductividad en función de la temperatura puede determinarse la energía de activación y , en consecuencia, la posición del nivel de Fermi dentro del gap de energía del material. No obstante esto, no es posible discriminar mediante este método si se trata de un material tipo n o tipo p , ya que E_a toma el valor de la menor diferencia entre E_F y E_c o E_v . Por este motivo, sólo puede

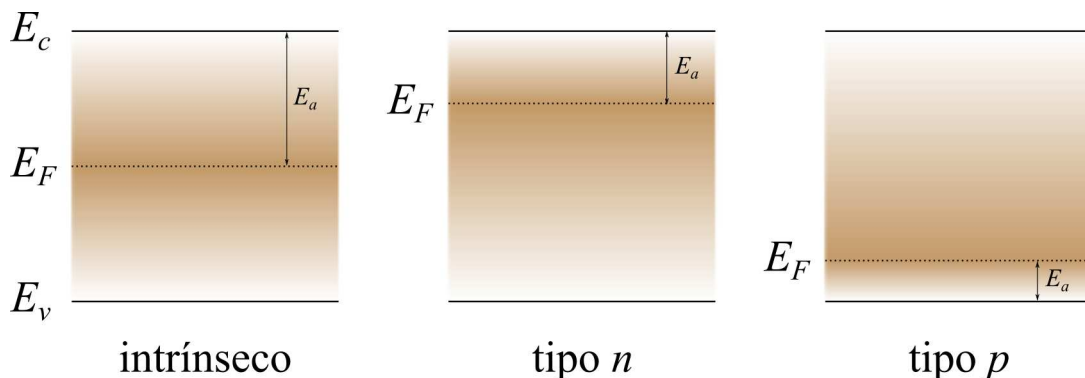


Figura 2.21: Esquema simple de la posición del nivel de Fermi, E_F , según el carácter intrínseco, tipo n o tipo p del semiconductor. Las mediciones de conductividad en función de la temperatura arrojan el mínimo valor para E_a , lo cual no permite discriminar entre tipo n y tipo p .

determinarse el carácter intrínseco o dopado del mismo.

Para un voltaje fijo aplicado se midió la corriente que circula mientras se eleva la

temperatura, manteniendo la muestra a oscuras. De esta manera, según la ecuación 2.17, el logaritmo de la conductividad será una función lineal de la inversa de la temperatura, es decir

$$\ln [\sigma(T)] = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k_B T}. \quad (2.20)$$

En la Fig. 2.22 se presenta la conductividad a oscuras en función de la temperatura de una de las muestras que se investigaron en el Capítulo 3, donde se aprecia la linealidad respecto de la recíproca de T para diferentes etapas de la cristalización. Mediante un ajuste sencillo se puede determinar la energía de activación del material.

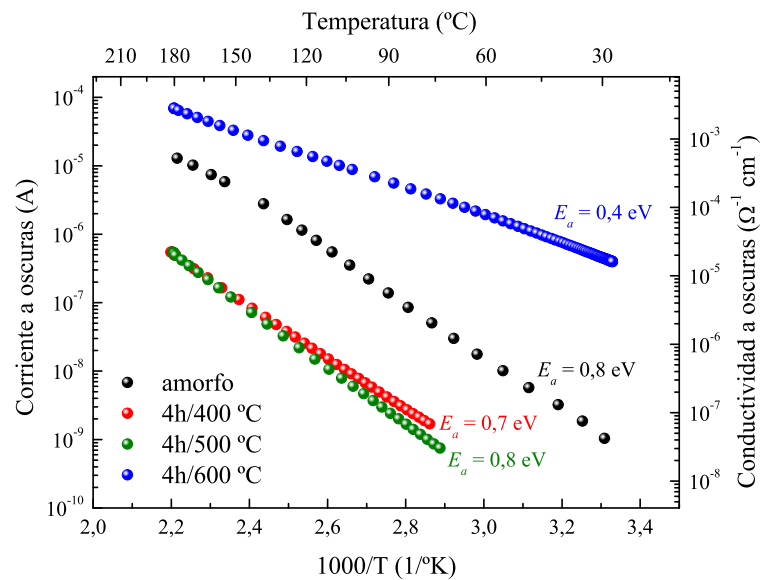


Figura 2.22: Mediciones de la corriente a oscuras en función de la temperatura de la muestra depositada a 200°C , que se estudió en el Capítulo 3. Se presentan las mediciones realizadas para diferentes etapas del proceso de cristalización de la película, junto con los valores de E_a obtenidos en cada caso.

Las mediciones de conductividad en este trabajo fueron aplicadas al estudio de la evolución de las propiedades eléctricas con los recocidos del a-Si:H, en la Sección 3.3, y al estudio de la efectividad del dopaje externo con fósforo de películas de pc-Si, en el Capítulo 6. Las mismas se llevaron a cabo bajo vacío en un crióstato cuyo portamuestras puede ser calentado o enfriado. En general se midió en el rango de temperaturas entre 30 y 180°C , controlando la temperatura con un controlador PID. La tensión se aplicó con una fuente estabilizada continua estándar mientras que la corriente se midió con un electrómetro Keithley 6514.

2.5.2. Fotoconductividad

La fotoconductividad es la propiedad de un material de volverse más conductor debido a la absorción de radiación electromagnética. Para que este fenómeno tenga lugar en un semiconductor, es necesario que la luz que incide sobre él posea energía suficiente para excitar portadores (electrones o huecos) a través del gap de energía o entre estados localizados dentro del gap y las bandas de valencia o de conducción. En el caso del a-Si:H la densidad de estados localizados es relativamente baja en comparación, por ejemplo, al a-Si por lo cual resulta un material altamente fotoconductor. Las mediciones que utilizan el fenómeno de la fotoconductividad son útiles para determinar la densidad de estados (*density of states*, DOS) del material [80]. Antes de efectuar mediciones de fotoconductividad en películas delgadas de a-Si:H es conveniente hacer lo que se llama un *light soaking*, es decir exponer la muestra a la luz durante un tiempo suficiente para que se estabilice eléctricamente. Para observar la estabilización de la fotoconductividad, se midió la evolución de la corriente que circula por la muestra mientras se ilumina con luz láser, como puede apreciarse en la Fig. 2.23, hasta que la señal hubo alcanzado un valor asintótico. Este procedimiento se realizó antes de llevar a cabo las mediciones de longitud

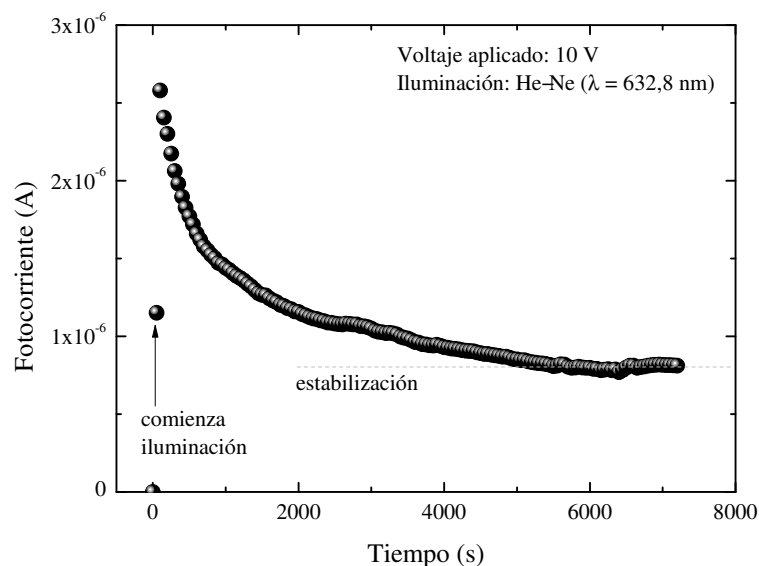


Figura 2.23: Medición de fotoconductividad en función del tiempo de la muestra de a-Si:H depositada a 250 °C del Capítulo 3. Se puede observar el decaimiento temporal de la corriente a medida que la muestra se estabiliza bajo iluminación con luz láser.

de difusión de portadores, en las películas estudiadas en el Capítulo 3. A continuación se describe el método utilizado para la medición de esta propiedad.

Red de portadores fotogenerados

Una red de portadores fotogenerados es una distribución de concentración de portadores que varía periódicamente en alguna dirección espacial sobre la muestra bajo estudio, generada por una iluminación inhomogénea. Esto se logra haciendo incidir dos haces de luz coherente con cierto ángulo, dando lugar a fenómenos de interferencia que crean un patrón periódico de intensidad de iluminación sobre la superficie de la película delgada (ver Fig. 2.24). De esta manera, y gracias a la fotoconductividad del material,

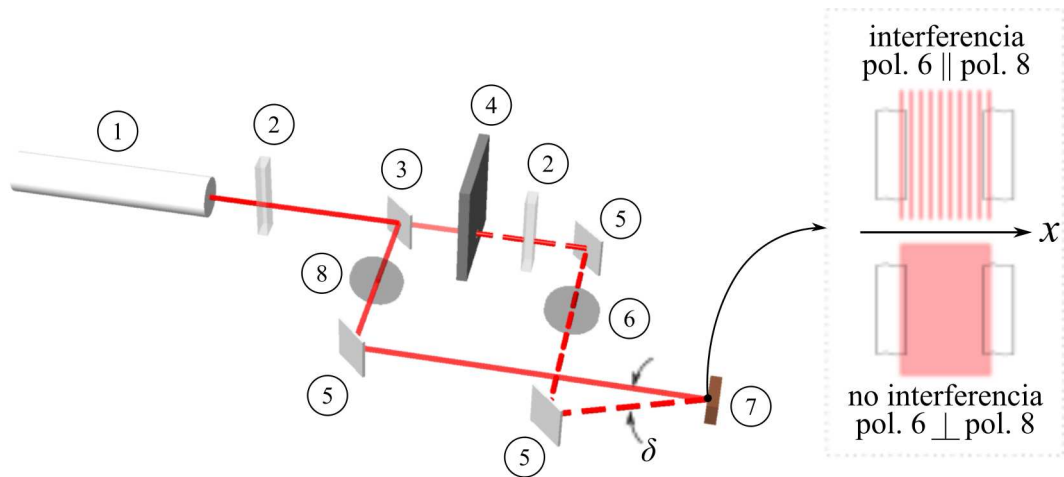


Figura 2.24: Esquema experimental del método SSPG utilizado en este trabajo, que consiste en: 1. láser de He-Ne, 2. filtros variables, 3. divisor de haz, 4. chopper, 5. espejos móviles, 6. polarizador variable, 7. muestra, 8. polarizador fijo. A la muestra se le aplica un potencial externo y se mide la corriente que circula por ella en las situaciones de interferencia y no interferencia mediante un amplificador lock-in.

se crea una distribución periódica de concentración de portadores fotogenerados cuyo período espacial está dado por

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sin \delta}, \quad (2.21)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz utilizada y δ es el ángulo existente entre los haces.

A su vez, la distribución espacial de intensidad de luz está dada por la expresión

$$I(x) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right), \quad (2.22)$$

en la cual I_1 es la intensidad del haz que incide perpendicularmente sobre la muestra, I_2 es la intensidad del haz que pasa por el chopper y x es la coordenada espacial sobre el plano de la muestra y perpendicular a las franjas de interferencia. La generación de los portadores en el volumen de la muestra tiene una dependencia lineal con la intensidad de

luz y exponencialmente decreciente con el espesor, d , es decir

$$G(x) \propto I(x) \exp(-\alpha d), \quad (2.23)$$

siendo α el coeficiente de absorción.

En general, en los métodos basados en la red fotogenerada se compara el cambio en la fotoconductividad de la muestra bajo iluminación inhomogénea (con interferencia entre haces) y bajo iluminación homogénea (sin interferencia entre haces) a tensión constante. Esto se logra variando la polarización relativa entre los haces. En el caso más sencillo denominado método de *red fotogenerada de estado estacionario* (*steady-state photocarrier grating*, SSPG), cuyo esquema se ve en la Fig. 2.24, se determina el cociente entre la fotocorriente medida en la situación de interferencia (haces con igual polarización) y la fotocorriente medida sin interferencia (haces con polarización cruzada). De esta manera se puede definir el parámetro β como

$$\beta(\Lambda) = \frac{j(\Lambda) - j_1}{j_0 - j_1}, \quad (2.24)$$

siendo $j(\Lambda)$, j_0 y j_1 las densidades de fotocorriente medidas con interferencia, sin interferencia y sólo con el haz I_1 incidiendo sobre la muestra, respectivamente, para cada período Λ . Determinando este cociente para diferentes períodos, lo cual se logra en la práctica variando el ángulo entre haces, se obtiene una curva β vs. Λ que se puede ajustar para obtener la longitud de difusión aparente, L , de los portadores minoritarios. Según la Ref. [81], la curva obtenida $\beta(\Lambda)$ debe tener la forma

$$\beta(\Lambda) = 1 - \frac{2\phi}{\left[1 + (2\pi L/\Lambda)^2\right]^2}, \quad (2.25)$$

donde el parámetro ϕ tiene que ver con la dependencia de la fotocorriente con la intensidad de iluminación.

En la Fig. 2.25 se puede observar la curva obtenida para una de las muestras estudiadas en el Capítulo 3, con el ajuste correspondiente para extraer el parámetro L . Cuando el período de la interferencia sea mucho mayor que la longitud de difusión de los portadores, la corriente medida en la situación de interferencia será menor que aquella medida con el haz I_1 solamente, lo cual da como resultado un valor de β negativo.

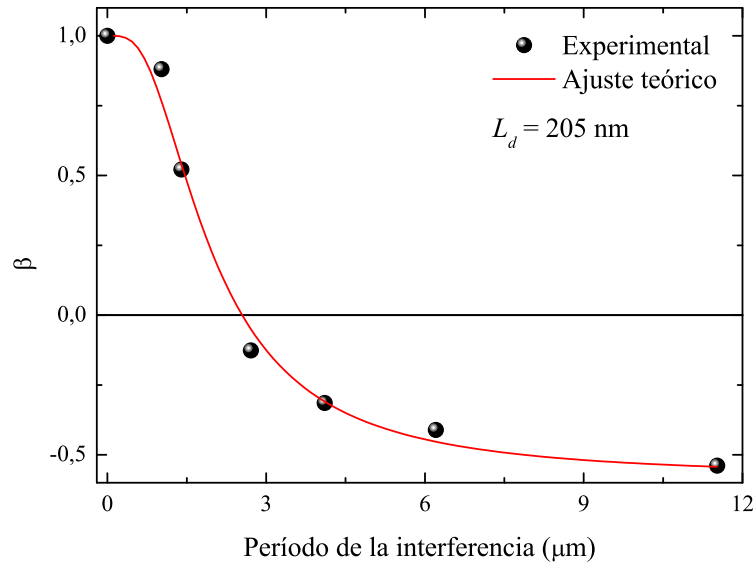


Figura 2.25: Resultado experimental (círculos) y ajuste teórico según la ecuación 2.25 (línea) de la medición SSPG de la muestra depositada a 200 °C del Capítulo 3, en su estado amorfo inicial.

Otros métodos experimentales similares utilizan la red fotogenerada con movimiento o con dependencia temporal de manera tal de introducir la variable tiempo en los fenómenos fotoinducidos. Esto permite extraer mayor información acerca del material a partir de las ecuaciones que gobiernan los procesos transitorios. Tal es el caso de las técnicas llamadas de *red fotogenerada móvil* (*moving grating technique*, MGT), *modulada* (*modulated photocarrier grating*, MPG) u *oscilante* (*oscillating photocarrier grating*, OPG) [80].

La técnica de SSPG fue la única aplicada en este trabajo para el estudio de la evolución de la longitud de difusión de portadores minoritarios, en las películas con diferentes grados de cristalinidad del Capítulo 3. Para llevar a cabo la medición las muestras se montaron sobre un crióstato, con una ventana de vidrio que permite iluminar la película semiconductor. De esta manera, las mediciones pudieron realizarse bajo vacío o a presión atmosférica. Para la medición de las fotocorrientes continuas se utilizó un electrómetro Keithley 6514, mientras que las señales alternas de fotocorriente, debidas al chopper, se detectaron con un amplificador lock-in Stanford Research Systems SR830. Para amplificar las bajas señales se utilizó un amplificador de corriente Keithley 428. La frecuencia del chopper, vinculada con la frecuencia de detección del lock-in, se estableció en 117 Hz.

2.5.3. Efecto Hall

El efecto Hall ha sido ampliamente utilizado desde su descubrimiento para caracterizar semiconductores. En particular, permite determinar la concentración de dopantes en el material y la movilidad de los portadores, como así también la resistividad de películas delgadas semiconductoras. Todos estos parámetros son sumamente importantes desde el punto de vista de la caracterización eléctrica.

Cuando un semiconductor se somete a un campo magnético, \vec{B} , la corriente que fluye longitudinalmente en el material, I , es desviada lateralmente dando lugar a una diferencia de potencial en el sentido perpendicular al flujo de la misma, como se ve en la Fig. 2.26. El valor de esta diferencia de potencial es

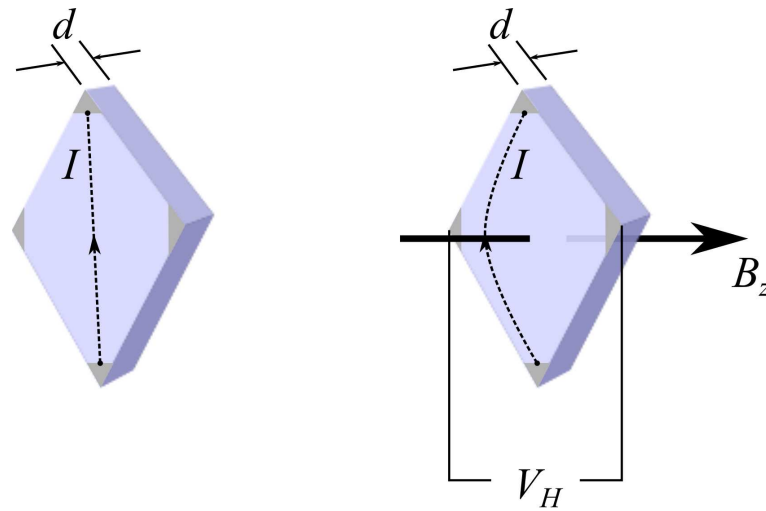


Figura 2.26: Esquema simple experimental para la medición del efecto Hall. Una corriente eléctrica, I , que se inyecte entre dos contactos ubicados en vértices opuestos fluiría normalmente (izquierda). Al aplicar un campo magnético de intensidad B_z , perpendicular a la película de espesor d , se desviará el recorrido de los portadores y se generará una diferencia de potencial transversal, V_H , entre los dos contactos opuestos restantes. La desviación de la corriente se debe a la fuerza de Lorentz: $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$.

$$V_H = R_H \frac{IB}{d}, \quad (2.26)$$

donde d es el espesor de la película y R_H se denomina *coeficiente Hall* que, en el caso más general, se expresa

$$R_H = \frac{-n\mu_e^2 + p\mu_h^2}{e(n\mu_e + p\mu_h)^2}, \quad (2.27)$$

contemplando el transporte eléctrico debido tanto a los electrones como a los huecos. Los coeficientes μ_e y μ_h son las movilidades y n y p son las concentraciones de electrones y

huecos, respectivamente. Si el transporte eléctrico se debe a un sólo tipo de portador basta hacer $p = 0$ o $n = 0$ en la ecuación 2.27. Por lo tanto, si se mide el voltaje V_H se puede determinar la concentración de portadores mediante la combinación de las ecuaciones 2.26 y 2.27.

Las movilidades μ_e o μ_h pueden calcularse si se tiene en cuenta que la resistencia, R , de la muestra está relacionada con la resistividad, ρ , mediante $R = \rho l/A$, donde $A = ad$ según la Fig. 2.20, y que además $\sigma = 1/\rho = e\mu p$ o $-e\mu n$. Con esto, según las ecuaciones 2.19 y 2.27 la movilidad se puede expresar como

$$\mu = \frac{R_H I l}{adV}, \quad (2.28)$$

que es simplemente el cociente entre R_H y ρ .

El efecto Hall se aplicó en este trabajo para determinar la movilidad y la concentración de fósforo en las películas dopadas externamente del Capítulo 6. Para la medición se utilizó un electroimán generando un campo de 509 mT (≈ 5000 G) alimentado con una fuente de corriente continua operando a 15 A. La corriente inyectada en la muestra fue provista por una fuente de corriente de precisión Keithley 6220, cuyo rango de operación se encuentra entre 10^{-13} y 10^{-1} A, y los voltajes transversales se midieron con un multímetro Keithley.

2.5.4. Curva $I-V$

Las curvas $I-V$ se adquieren aplicando una diferencia de potencial a un material y midiendo la corriente que fluye por el mismo. De esta manera se puede obtener información sobre la resistividad del material, la calidad de los contactos y su comportamiento óhmico, el funcionamiento de una juntura semiconductor, etc. En la Fig. 2.27 se muestran algunas curvas obtenidas en este trabajo para determinar la calidad de los contactos de Al depositados por evaporación sobre diferentes películas de a-Si:H. Se pueden observar dos casos, en los cuales se tiene un buen contacto óhmico (comportamiento lineal) y un mal contacto no-óhmico (comportamiento no lineal). En general, los malos contactos indican la presencia de óxido entre la película semiconductor y el metal utilizado, aunque también pueden observarse comportamientos no lineales cuando se deposita un metal que no es adecuado para el semiconductor bajo estudio.

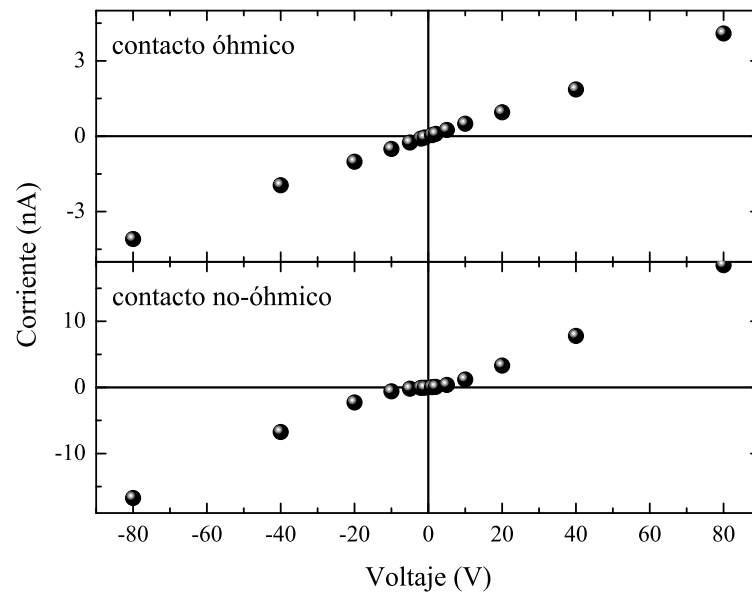


Figura 2.27: Mediciones del comportamiento I - V de películas de a-Si:H a las cuales se les depositaron contactos coplanares de Al por evaporación. En el gráfico de arriba se observa un comportamiento lineal, indicando un buen contacto óhmico, mientras que en el de abajo se pierde la linealidad, dando cuenta de un mal contacto eléctrico.

Para estas mediciones se utilizó un picoamperímetro Keithley 6487, integrado con fuente de voltaje.

Capítulo 3

Cristalización en fase sólida de a-Si:H

En este capítulo se investigan los cambios en las propiedades estructurales de películas de a-Si:H intrínseco durante la cristalización por SPC llevada a cabo por el método de CFA. En base a los resultados obtenidos se discute el rol de la formación de *huecos* (*voids* de aquí en adelante) y de la efusión del H en el proceso de cristalización. Se estudiaron películas depositadas sobre vidrio Schott AF-37, para cinco valores de T_s diferentes, a saber: 150, 200, 250, 300 y 350 °C. Para cada una de estas temperaturas se depositó también el a-Si:H sobre sustratos de c-Si, de manera tal de tener una referencia para las mediciones de transmitancia en el IR y poder determinar el valor del contenido de H (C_H).

El recocido térmico para lograr la cristalización del a-Si:H por SPC fue realizado en un horno tubular convencional bajo un flujo constante de N_2 a presión atmosférica. Para estudiar la evolución estructural de las películas, desde el estado amorfo (inicial) al estado nanocristalino (final), se llevó a cabo el siguiente proceso térmico:

- a) 4 h a 400 °C (deshidrogenación)
- b) 4 h a 500 °C
- c) 4 h a 600 °C
- d) 4 h a 650 °C

La velocidad de aumento de la temperatura se mantuvo siempre fija en 1 °C/min. Luego de

cada etapa de recocido, el proceso fue interrumpido y las muestras se extrajeron del horno para realizar las mediciones. Las películas depositadas sobre sustrato de c-Si se recocieron junto con las muestras sobre vidrio para poder seguir la evolución de C_H .

El análisis de la evolución estructural de las películas se realizó mediante mediciones de transmitancia en el IR, reflectancia en el UV, espectroscopía Raman y XRD.

3.1. Influencia de T_s

Es un hecho conocido que la temperatura a la que se fabrica la película de a-Si:H afecta remarcablemente al valor de C_H , a la densidad y a la cantidad de voids en la estructura del material de base [82]. Por lo tanto, T_s tendrá una fuerte influencia en el proceso de cristalización del a-Si:H, ya que la evolución de la microestructura depende en gran medida del material de partida. Tanto la cantidad de *enlaces colgantes* (*dangling bonds*) como el grado de desorden estructural se ven incrementados si se reduce T_s en la deposición del a-Si:H, lo cual también aumenta la velocidad de deposición por PECVD [83].

3.2. Influencia de C_H

La tasa de nucleación y la cristalización del a-Si:H se consideran fuertemente relacionadas a los defectos estructurales existentes en las películas. Más aun, se ha demostrado que la presencia de voids en el material precursor puede producir una cristalización más rápida [58, 84]. Más allá de esto, varios autores [85, 86, 87, 88] han resaltado la importancia de la presencia del H en el proceso de cristalización, mientras que el mecanismo detallado de su influencia no se comprende aún completamente [86].

Godet *et al.* [85] mostraron que los átomos de H móviles promueven la formación de nanovoids e incrementan la cantidad de átomos de Si no coordinados en un paso previo a la cristalización del a-Si:H. Por otro lado, Kim *et al.* [88] sugirieron que el recocido químico realizado con plasma de H en películas de a-Si es un método muy efectivo en cuanto a la mejora que produce en la velocidad de crecimiento del grano. Además, Street [89] ha propuesto que, durante el proceso de PECVD, el H interactúa con los enlaces Si-Si e induce una transición del estado amorfo al cristalino.

T_s (°C)	Velocidad de deposición (Å/s)	Espesor (μm)	Gap óptico (eV)	Índice de refracción $n(\lambda \rightarrow \infty)$
150	16	0,9	1,86	2,81
200	21	3,7	1,73	2,87
250	11	2,0	1,67	2,86
300	6	1,1	1,69	3,34
350	6	0,9	1,66	3,24

Tabla 3.1: Valores de los parámetros medidos y calculados para las muestras en su estado amorfo inicial.

La Tabla 3.1 presenta los valores de los parámetros de deposición (T_s y velocidad de deposición) para cada una de las muestras depositadas en este trabajo, junto con los espesores, gaps de energía e índices de refracción para bajas energías determinados por los métodos ópticos descritos en la Sección 2.4.1.

En la Fig. 3.1 se presentan los espectros de transmitancia en el IR de la muestra depositada a 200 °C, en su estado inicial amorfo (línea sólida) y luego de su evolución con los sucesivos recocidos. Las diferentes bandas de absorción de los enlaces Si-H_n se ven claramente. El valor de C_H de las muestras se calculó por integración de la banda de

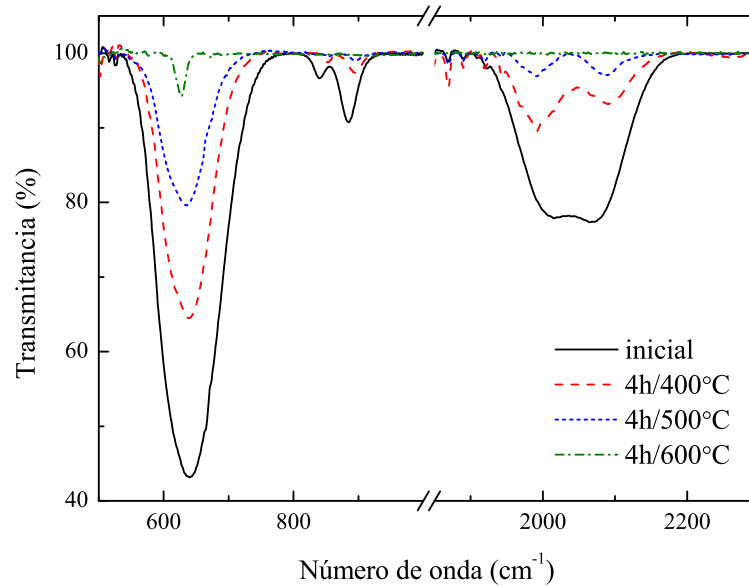


Figura 3.1: Evolución del espectro de transmitancia en el IR a través de las diferentes etapas de recocido para la muestra depositada a 200 °C. Una pequeña cantidad de enlaces hidruros queda remanente luego de 4 h a 600 °C, lo cual se debe al elevado valor de C_H inicial de esta muestra.

absorción de 640 cm⁻¹, que corresponde al modo de oscilación del tipo *wagging* de las ligaduras Si-H_n. La expresión que se utilizó para el cálculo es

$$C_H = A \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (3.1)$$

donde para la constante de proporcionalidad se tomó el valor $A = 2,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ [90]. Se ha demostrado anteriormente [59, 91] que, a medida que C_H aumenta, una mayor fracción de H se incorpora a la matriz de a-Si formando *grupos* o *clusters* en la superficie interna de los nanovoids existentes en la película. La fracción remanente queda esparcida en todo el resto de la película en una fase denominada *distribuida* o *aislada*. La relación que existe entre estas dos fases puede considerarse como el *grado de desorden estructural* en las muestras. En este sentido, un mayor desorden implica una mayor cantidad de voids en el material. El parámetro de microestructura, definido como

$$R^* = \frac{I_{2100}}{I_{2000} + I_{2100}}, \quad (3.2)$$

cuantifica aproximadamente la fracción de H presente en la muestra en forma de clusters [59]. Las cantidades I_{2000} e I_{2100} son las integrales de las bandas de absorción de 2000 y 2100 cm^{-1} , respectivamente. El origen de estos modos se describió previamente en la Sección 2.4.1. Dado que los grupos de mono-hidruros ligados al a-Si dentro de voids contribuyen también al modo de absorción de stretching centrado en 2100 cm^{-1} [92], en cualquier caso, este modo está relacionado con una desviación respecto de una estructura ideal de a-Si:H. El parámetro R^* se utiliza generalmente para caracterizar la calidad de la microestructura de películas de a-Si:H [59, 93].

En la Fig. 3.2 se presentan las variaciones de C_H y de R^* con T_s . Como puede

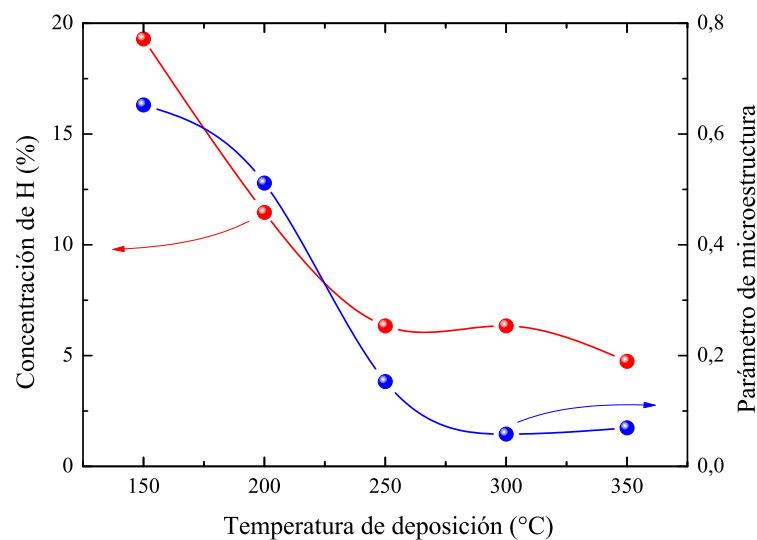


Figura 3.2: Valores de C_H (rojo) y R^* calculados (azul) para las muestras amorfas en función de T_s . R^* fue calculado a partir de las bandas de absorción centradas en 2000 y 2100 cm^{-1} del espectro de transmitancia en el IR y cuantifica la cantidad de H presente en clusters. Ambas cantidades presentan la misma tendencia de disminución a medida que se incrementa T_s . Las líneas se grafican sólo como guías para la vista.

verse, C_H aumenta a medida que T_s disminuye. Esto está en acuerdo con el conocimiento ya existente acerca del a-Si:H obtenido mediante PECVD a la frecuencia estándar de 13,56 MHz [94, 95], que se utiliza generalmente. El parámetro R^* indica, además, que las películas contienen aparentemente una mayor fracción de H en clusters para menor T_s , lo cual implica que tienen una microestructura más desordenada. La densidad de las películas de a-Si:H obtenidas por PECVD disminuye con C_H para porcentajes atómicos por encima de 6–8% [96, 97]. Los cálculos de R^* revelan, al mismo tiempo, que la fracción de H en clusters se incrementa abruptamente de $\sim 0,15$ a $\sim 0,50$ para las muestras con valores de C_H mayores al 8%. Estos valores pueden estar indicando una presencia importante de voids dentro de la estructura amorfa de las películas, depositadas a más altas velocidades y a temperaturas por debajo de los 250 °C. En la Ref. [59] se ha demostrado que, independientemente de C_H , la cantidad de H aislado no excede al 4%. Más aun, el H en clusters predomina para valores de C_H mayores al 10%. Estos resultados concuerdan con la tendencia observada de R^* en las películas estudiadas en este trabajo.

A partir de los espectros de IR se puede calcular también la relación de alturas entre los picos de absorción a 2000 y a 640 cm^{-1} . Este cociente mide la fracción de H ligado como mono-hidruro. Los valores típicos de este parámetro para a-Si:H depositado a la frecuencia estándar de 13,56 MHz caen en un rango particular entre 0,45 y 0,66 [93, 98]. La Fig. 3.3 presenta una comparación entre las muestras depositadas en el presente trabajo

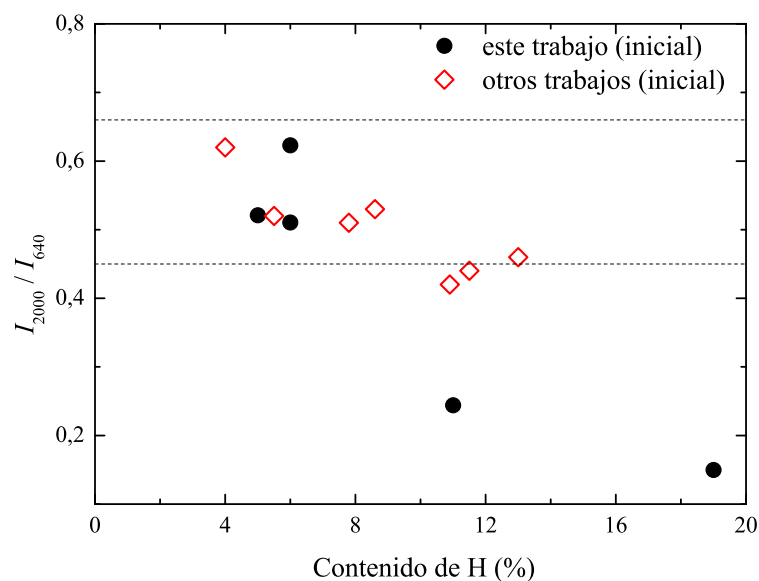


Figura 3.3: Comparación entre muestras de este trabajo (círculos negros) y de otros trabajos (diamantes rojos) que utilizaron frecuencias de RF menores. Se grafican las relaciones de intensidad entre las bandas de absorción de 2000 y 640 cm^{-1} en función del valor de C_H inicial. Los valores típicos para la frecuencia estándar de 13,56 MHz están comprendidos en el rango demarcado entre las líneas de rayas horizontales [93, 98].

y aquellas de otros trabajos. Para menor C_H los valores obtenidos son similares, mientras que para porcentajes por encima del 8% la proporción de mono-hidruros en las muestras disminuye considerablemente respecto de otros trabajos.

Luego de la primera etapa de recocido para la deshidrogenación, durante 4 h a 400 °C, los valores de C_H caen apreciablemente por debajo del 5% en todas las muestras, como se ve en la Fig. 3.4. Como consecuencia de este tratamiento, la muestra depositada a 150 °C, se dañó severamente debido a una deshidrogenación violenta causada por el alto valor inicial de C_H . En las mediciones de reflectancia en el UV no se observa ningún cambio entre el estado amorfo inicial y el estado luego del primer recocido. Además, la reflectancia en el estado inicial es igual para todas las muestras. Al mismo tiempo, tanto en las mediciones de Raman como en las de XRD no se distingue ningún cambio estructural.

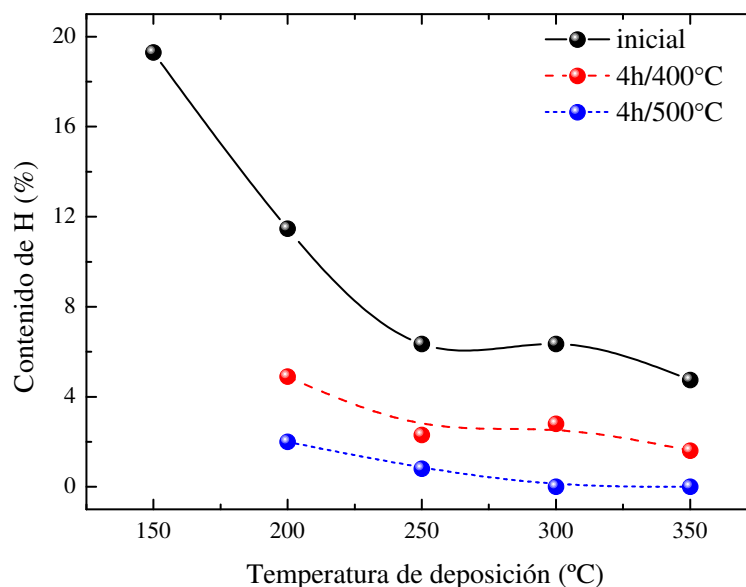


Figura 3.4: Evolución de C_H con los recocidos. Luego de 4 h a 500 °C no queda prácticamente H remanente en las muestras depositadas a mayores temperaturas. Las líneas se grafican sólo como guías para la vista.

Durante la segunda etapa de recocido, a 500 °C, las muestras todavía liberan H. Al final de esta etapa no se detecta ninguna señal de absorción en el IR proveniente de enlaces Si-H para las muestras depositadas a mayor temperatura, mientras que un pequeño porcentaje residual, menor al 2%, se observa para $T_s = 250$ y 200 °C. Es interesante notar que luego de 4 h de recocido a 500 °C todavía queda alguna cantidad remanente de H en las muestras depositadas a menor temperatura. Los espectros de IR revelan que la banda de absorción de 2100 cm^{-1} sigue presente (en proporción considerable) en la muestra depositada a 200 °C (ver Fig. 3.1), lo cual se debería solamente a la presencia de mono-hidruros localizados dentro de voids en la estructura, ya que la temperatura de efluencia

de los di-hidruros está por debajo de los 500 °C [84, 99, 100]. El valor calculado del parámetro R^* para esta muestra ($\sim 0,4$) revela que aún una cantidad importante de H está ligado en forma de mono-hidruros dentro de clusters, en correspondencia con lo que se deduce de la transmitancia en el IR.

Una vez concluída la etapa de recocido a 500 °C, nuevamente ni las mediciones de XRD, ni las de espectroscopía Raman detectan signos de cristalización. Sin embargo, es posible notar leves cambios en los espectros de reflectancia en el UV de las muestras, como se puede ver en la Fig. 3.5. Esta figura presenta, en primer lugar, el espectro de una oblea de c-Si (línea sólida gruesa). Por su parte, la línea sólida fina corresponde al espectro de

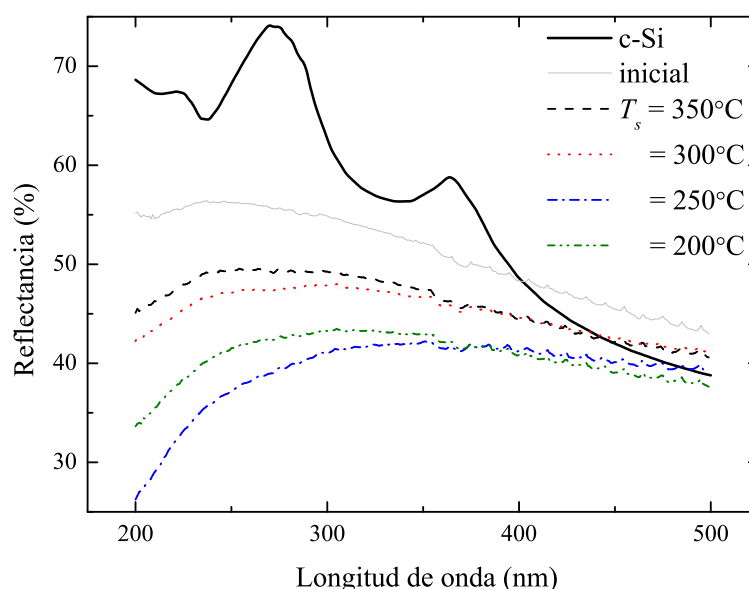


Figura 3.5: Reflectancia en el UV de las muestras luego de la etapa de recocido a 500 °C durante 4 h. Se observan diferencias con respecto al estado amorfo inicial, en particular para las muestras depositadas a menor temperatura.

las muestras en su estado inicial amorfo, que es el mismo para todas ellas dentro del error experimental. En este espectro no se observa ningún pico debido a la falta de orden de largo alcance del material amorfo. Si bien los espectros de las muestras recocidas tampoco presentan ningún pico destacable, difieren de todas maneras de los espectros del estado amorfo. Todos ellos se aproximan al del c-Si en la región 400–500 nm, quedando excluida la posibilidad de que se haya formado una película extraña sobre la superficie. Las muestras depositadas a menor temperatura presentan los cambios más importantes, principalmente en el rango de bajas longitudes de onda. La disminución de la reflectancia en este rango es causado típicamente por dispersión del tipo Rayleigh producida por la rugosidad de la superficie, que se incrementa como λ^{-4} siempre y cuando el valor medio (rms) de la rugosidad vertical de la superficie dispersora sea mucho menor que la longitud de onda

de la luz incidente [101]. El aumento de la rugosidad superficial puede estar indicando cambios en la estructura producidos por el comienzo del proceso de cristalización. Este es un resultado importante debido al hecho de que la reflectancia en el UV parece ser sensible a cambios estructurales macroscópicos que no son detectados por espectroscopía Raman ni por XRD.

A continuación, las muestras fueron recocidas durante 4 h a 600 °C. Esta es la temperatura a la cual el a-Si comienza a cristalizar [102]. No se detectó la presencia de H ligado mediante mediciones de transmitancia en el IR luego de este recocido, excepto por una pequeña cantidad remanente como mono-hidruro en la muestra depositada a 200 °C, como puede verse en la Fig. 3.1. Los espectros de reflectancia en el UV y de XRD después de este recocido se presentan en las Figs. 3.6 y 3.7, respectivamente. En ellos se puede ver evidencia de que el proceso de cristalización ya tuvo lugar, especialmente en las muestras depositadas a menor temperatura. En las mediciones de XRD se ve que las

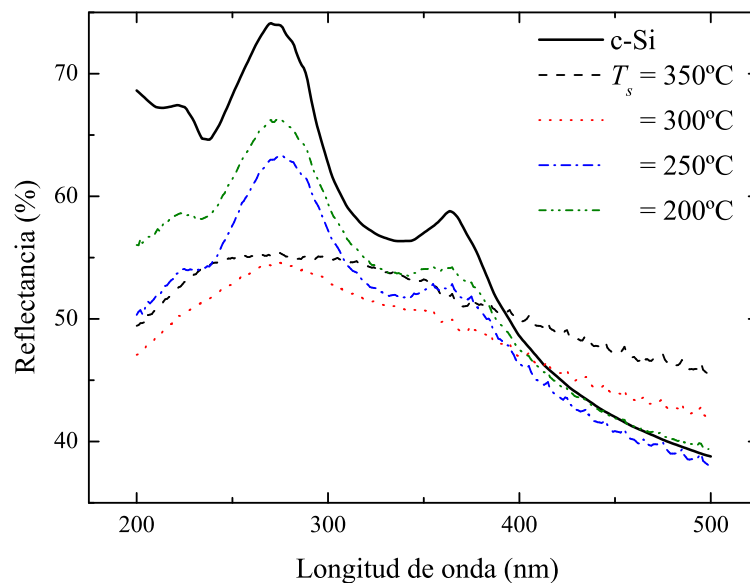


Figura 3.6: Reflectancia en el UV de las muestras luego de la etapa de recocido a 600 °C durante 4 h. Se ven signos de cristalización para todas las muestras, excepto para la depositada a 350 °C.

muestras depositadas a menor temperatura no exhiben la presencia de una fase amorfa. Los espectros fueron normalizados para tener en cuenta el efecto del espesor y, además, fueron desplazados verticalmente para que se vean más claramente. La reflectancia de la muestra depositada a 350 °C no presenta cambios entre los recocidos a 500 y 600 °C, mientras que su espectro de XRD corresponde al espectro típico de una película amorfa. En las muestras que presentan signos de cristalización, el cociente entre las intensidades de los picos (2 2 0) y (1 1 1) difiere de los reportados para polvo de Si [103, 62], lo que

revela una orientación preferencial en la dirección $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$.

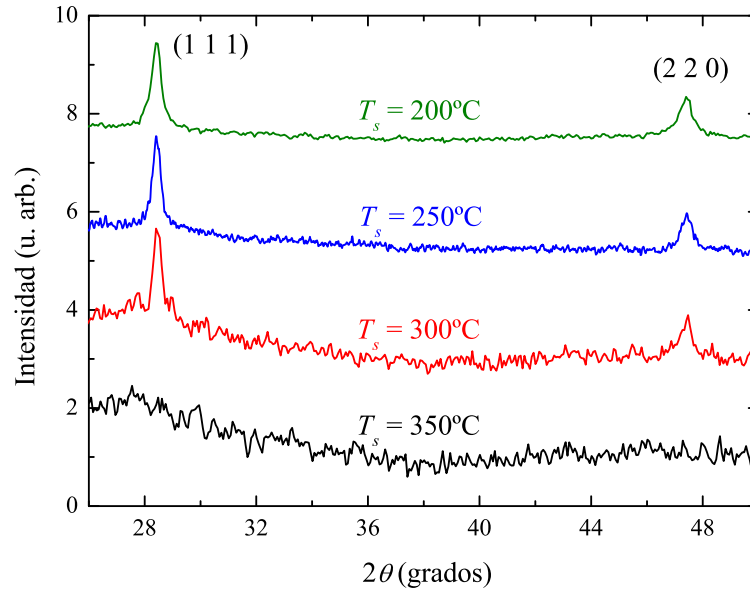


Figura 3.7: Espectros de XRD de las muestras luego de la etapa de recocido a 600 °C durante 4 h. Se ven signos de cristalización para todas las muestras, excepto para la depositada a 350 °C, de la misma manera que sucede con la reflectancia en el UV.

A partir de los espectros de XRD de la Fig. 3.7 se puede estimar el tamaño de grano, D , mediante la fórmula de Scherrer

$$D = \frac{0,9\lambda}{\omega_{1/2} \cos \theta}, \quad (3.3)$$

donde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ es la longitud de onda de los rayos X, $\omega_{1/2}$ es el FWHM del pico elegido, en radianes, y θ es la mitad del ángulo 2θ de difracción del pico correspondiente. Para la determinación del FWHM instrumental se utilizó una muestra de pc-Si en polvo. Los cálculos a partir del pico (1 1 1) de los espectros arrojaron un tamaño entre 24–28 nm para las muestras depositadas a 200, 250 y 300 °C, que permiten aseverar la naturaleza *nanocristalina* de las películas resultantes.

Realizando un análisis de las alturas de los picos en los espectros de reflectancia es posible estimar la cristalinidad y la calidad cristalina de las muestras [104, 105]. La cristalinidad se puede relacionar con el cociente

$$\Delta R = \frac{R_1 - R_2}{R_1^{c-Si} - R_2^{c-Si}}, \quad (3.4)$$

donde R_1 y R_2 son los valores de la reflectancia medidos para $\lambda = 275$ y 365 nm, y el superíndice 'c-Si' se refiere a los respectivos valores conocidos del c-Si. De acuerdo con la

Ref. [104], la definición de ΔR se basa en el hecho de que la intensidad del pico de 275 nm está afectada por la cristalinidad y también por la rugosidad de la superficie, mientras que la intensidad del pico de 365 nm está afectada principalmente por la rugosidad. Por otro lado, el factor de calidad cristalina se define como [105]

$$Q = \frac{1}{2} \left[\frac{R_1}{R_1^{c-Si}} + \frac{R_2}{R_2^{c-Si}} \right]. \quad (3.5)$$

Como puede verse en la Ref. [105], este factor cuantifica la similitud entre el espectro de la muestra y el espectro del c-Si, siendo $Q = 1$ si los espectros son idénticos. Los valores calculados para los parámetros ΔR y Q , luego del recocido a 600 °C, se resumen en la Tabla 3.2. Para $T_s = 350$ °C fue imposible realizar el cálculo ya que no hay picos presentes en el espectro de reflectancia.

T_s (°C)	Q	ΔR	X_c
200	0,91	0,81	0,95
250	0,88	0,71	0,97
300	0,79	0,31	0,90
350	—	—	0,84

Tabla 3.2: Parámetros calculados a partir de la reflectancia UV (Q y ΔR) luego de la etapa de recocido a 600 °C y a partir de la espectroscopía Raman (X_c) luego de la etapa de recocido a 650 °C. Para $T_s = 350$ °C los parámetros Q y ΔR no pudieron ser calculados.

Como etapa final, se llevó a cabo un último recocido a 650 °C durante 4 h. Luego de esto, se observan signos cristalinos en todas las muestras, como resulta de las mediciones de espectroscopía Raman que se presentan en la Fig. 3.8. El pico característico del c-Si centrado en $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$ está presente e indica que la cristalización ha tenido lugar en el conjunto completo de las muestras. Para poder determinar aproximadamente la fracción cristalina a partir de los espectros Raman se realizó un procedimiento de deconvolución. El proceso de ajuste de las curvas involucra las siguientes funciones: una línea de base recta, un pico lorentziano centrado en 521 cm^{-1} y dos picos gaussianos centrados en 480 y 500 cm^{-1} [79]. El origen de cada uno de estos modos ya fue descrito en la Sección 2.4.4. En el inserto de la Fig. 3.8 se presenta un detalle de las funciones utilizadas en el ajuste de los datos.

La fracción cristalina puede estimarse a partir de la ecuación 2.16 de la Sección 2.4.4. Los valores de X_c calculados se presentan en la Fig. 3.9 (azul), junto con los valores obtenidos para el FWHM del pico lorentziano centrado en 521 cm^{-1} (negro) y el cociente

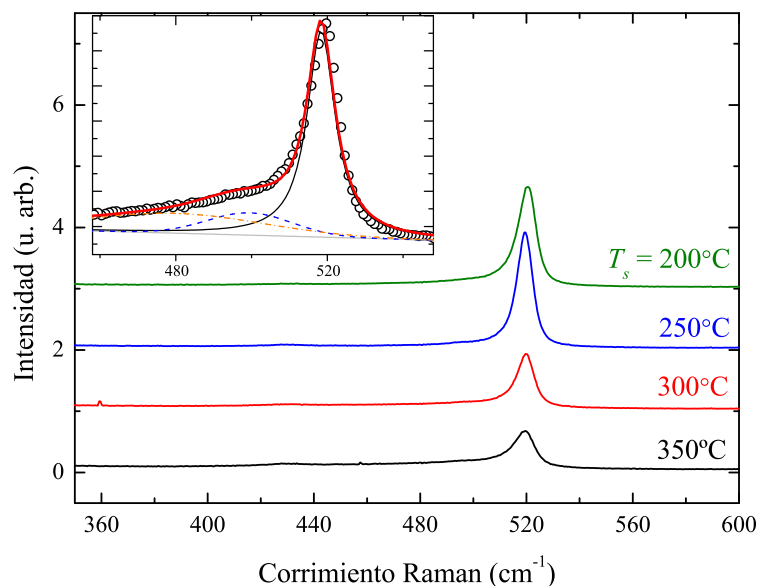


Figura 3.8: Espectros Raman de las muestras luego de la última etapa de recocido a 650 °C durante 4 h. Se observa el pico del c-Si aun en la muestra depositada a 350 °C, que no presentó señales cristalinas en los espectros de reflectancia y de XRD en las etapas anteriores. El inserto presenta las funciones utilizadas para los procedimientos de ajuste: una línea de base recta (línea sólida gris), un pico lorentziano en 521 cm^{-1} (línea sólida negra), y dos gaussianos en 500 y 480 cm^{-1} (líneas de rayas azul y de puntos y rayas naranja), respectivamente.

A_{500}/A_{total} (rojo), donde A_{500} es el área del pico de 500 cm^{-1} (borde de grano) y A_{total} es la suma de las áreas de todos los picos. Un valor máximo para X_c de 97% se obtuvo para la muestra depositada a 250 °C, de acuerdo con un mínimo en el valor del FWHM de 6,7 cm^{-1} y un mínimo en el pico correspondiente al borde de grano. La disminución de X_c para mayores y menores temperaturas de deposición es acompañada con un aumento en los valores del FWHM y del cociente A_{500}/A_{total} , lo que deja ver una fuerte correlación entre estos parámetros.

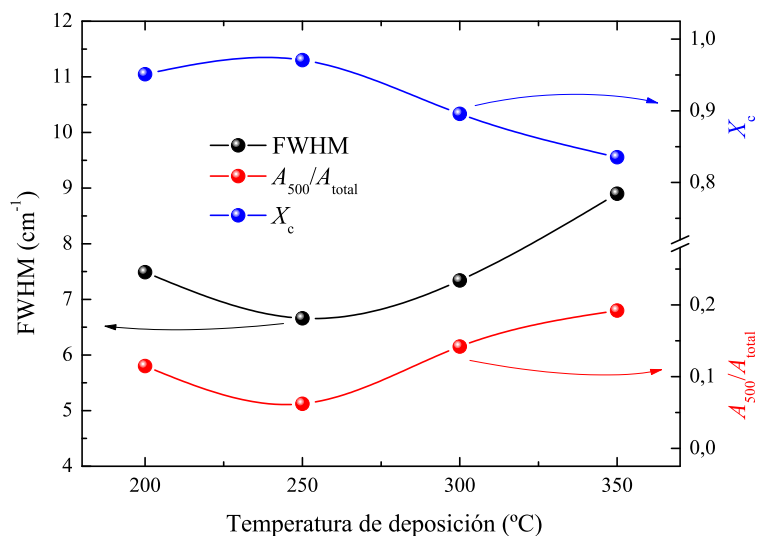


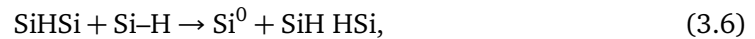
Figura 3.9: Parámetros relacionados con la cristalinidad, calculados a partir de los ajustes y deconvoluciones de los espectros Raman. Las tendencias del FWHM (negro) y de A_{500}/A_{total} (rojo) concuerdan con la tendencia de X_c (azul). Las líneas se grafican sólo como guías para la vista.

Kim *et al.* [84] reportaron que los signos de cristalización, para muestras de a-Si:H depositadas por PECVD a 200 °C con dilución de H, aparecen en los espectros Raman solo después de un recocido a 600 °C durante 12 h. Sin embargo, en este trabajo se observan señales cristalinas después de solo 4 h de recocido a 600 °C. Del análisis de los resultados de la reflectancia en el UV y de la espectroscopía Raman, es posible concluir que las muestras depositadas a menor temperatura poseen una mayor cristalinidad que aquellas depositadas a mayores temperaturas. Como puede verse en la Tabla 3.1, los espesores de las muestras disminuyen de 3,7 μm para $T_s = 200$ °C hasta 0,9 μm para $T_s = 350$ °C. En principio es esperable que las muestras más delgadas cristalicen antes que las más gruesas; sin embargo, no es ese el caso en el presente trabajo. Las muestras que comienzan a cristalizar en primer lugar, y que además alcanzan un mayor grado de cristalinidad, son aquellas depositadas a menores temperaturas (200 y 250 °C) que poseen mayores espesores. Por lo tanto, se puede descartar cualquier efecto sobre la cristalización relacionado con la diferencia de espesor de las muestras.

En trabajos anteriores [58, 84], se ha demostrado que un mayor grado de desorden en el material precursor retarda la nucleación y favorece el crecimiento de granos. Una consecuencia de esto debería ser una mayor fracción cristalina final. En este trabajo, las muestras con una estructura más desordenada (es decir, que contienen una mayor cantidad de voids), depositadas a menores temperaturas, presentan un proceso de cristalización más rápido, según se observa en los resultados experimentales. Sin embargo, el desorden estructural no es el único factor que debe considerarse en el proceso de cristalización. La cantidad de H es significativamente alta en las muestras depositadas a menor temperatura. Aun en la muestra depositada a 350 °C el contenido de H es importante. Por lo tanto, el rol de la liberación del H durante el proceso de recocido debe ser considerado.

Algunos autores estipulan que el H puede inducir la cristalización en una matriz de a-Si:H [86]. Otros estudios [85] sugieren que para poder obtener películas de Si microcristalinas, debe existir la presencia tanto de átomos de H como de enlaces Si-H_n. De acuerdo con Godet *et al.* [85], el atrapamiento de un átomo móvil de H por un enlace fuerte de Si-H puede producir un enlace roto (átomo de Si trivalente) y un cluster de dos enlaces Si-H, formando un nanovoid (representado como SiH HSi), como se expresa en la

siguiente reacción



que describe por qué aparece como necesaria la formación de la fase Si-H_n para que pueda tener lugar la cristalización. Esta reacción química continúa con la rotura de enlaces Si-H y la recombinación de H atómico para formar H₂, lo cual provee la energía necesaria (recocido químico) para el reacomodamiento de la red de Si, es decir para su cristalización [106]. Los resultados obtenidos en este trabajo pueden interpretarse dentro de este modelo, considerando que el a-Si no hidrogenado necesita recocerse a temperaturas mayores a 600 °C y por más de 12 h para que el proceso de cristalización comience. En las muestras bajo estudio, sin embargo, un mayor valor de C_H da lugar a una cristalización más rápida.

La presencia de enlaces Si-H_n lleva a la producción de H atómico durante el proceso de SPC. La interacción del H con los enlaces Si-H resulta en una muy alta densidad de cristalitas minúsculos, que se corresponde con la densidad de voids. Este proceso parece comenzar con el recocido a 500 °C, como se ve en los espectros de reflectancia en el UV de la Fig. 3.6. Los cristalitas pueden actuar como semillas durante los recocidos subsecuentes a 600 y 650 °C, en los cuales crecen hasta colisionar con sus vecinos. Esto da como resultado un material nanocristalino, de acuerdo con los resultados obtenidos.

3.3. Evolución de las propiedades eléctricas

Esta sección complementa el estudio sobre la evolución de la microestructura durante SPC de a-Si:H, extendiendo el análisis para contemplar también la evolución de las propiedades de transporte eléctrico de las películas.

A partir de los valores de la Tabla 3.1 se puede observar un máximo en la velocidad de deposición para T_s = 200 °C. Se observa también que los índices de refracción para las muestras depositadas a mayores temperaturas (350 y 300 °C) son similares entre sí y que, a su vez, difieren del de las muestras depositadas a menores temperaturas. En cuanto al valor del gap óptico, se observa una tendencia a aumentar a medida que disminuye T_s. Ambas tendencias coinciden con las medidas de IR en un aumento del valor de C_H en las

muestras. Esta tendencia puede verse claramente en la Fig. 3.2, presentada en la sección anterior.

Las mediciones de conductividad eléctrica a oscuras en función de la temperatura, de las muestras amorfas y recocidas a 400 °C, mostraron un mecanismo de transporte activado. Esto está en acuerdo con la ecuación 2.17 introducida en la Sección 2.5. A partir de los ajustes de estas mediciones, para cada muestra se obtuvo la energía de activación para la conducción eléctrica (E_a). Como también se vio en la Sección 2.5, E_a determina la posición del nivel de Fermi (E_F) dentro del gap del semiconductor. En la Fig. 3.10 se presentan los valores de E_a de las muestras amorfas y recocidas a 400 °C. Se observa

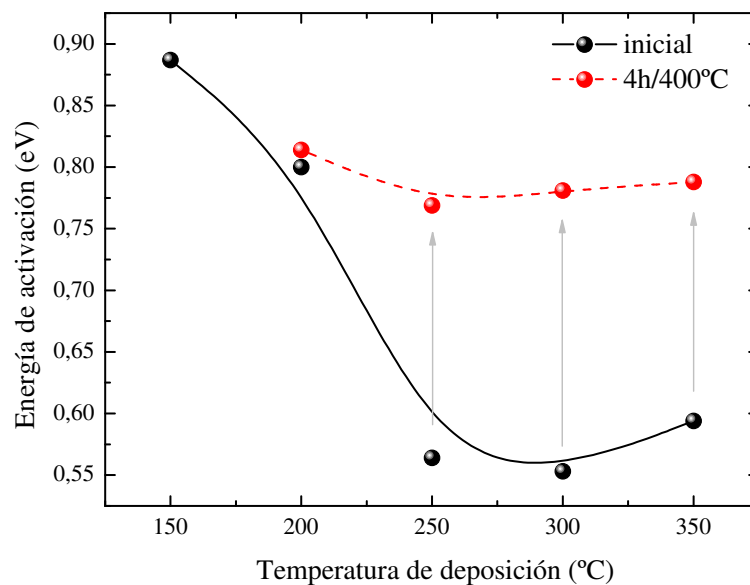


Figura 3.10: Valores de E_a de las muestras en su estado amorfo inicial (línea sólida negra) y luego del primer recocido a 400 °C (línea de rayas roja). Las líneas se grafican sólo como guías para la vista.

una diferencia importante entre los valores obtenidos para $T_s = 150$ y 200 °C (cerca de 0,85 eV) y los correspondientes a 250, 300 y 350 °C (alrededor de 0,5 eV). Luego del primer recocido, el valor de E_a se vuelve similar en todas las películas, con valores próximos a 0,8 eV. Como ya se mencionó en la sección anterior, la muestra depositada a 150 °C se desprendió del sustrato, impidiendo su medición subsecuente. El mecanismo de transporte eléctrico de las muestras recocidas a 500 °C dejó de ser activado, excepto para la muestra depositada a 200 °C, cuya E_a no varió demasiado luego de este tratamiento térmico, obteniéndose un valor de 0,82 eV. Estos cambios pueden explicarse en función del valor de C_H de las muestras: E_a define la posición de E_F , el cual suele encontrarse al medio del gap en estos amorfos intrínsecos. Las muestras depositadas a menores T_s poseen mucho H, ligado tanto en forma de mono- como de di-hidruro, por lo que su

gap es mayor a 1,80 eV y el valor de E_a es de aproximadamente 0,9 eV. En las muestras depositadas a mayor T_s , el valor de C_H es menor y el H se fija preferencialmente como mono-hidruro. Esto resulta en un material más ordenado con gap de 1,65 eV y un valor de E_a ligeramente tipo n , de 0,60 eV. Durante el recocido a 400 °C, el H ligado como di-hidruro efunde preferencialmente de las películas, dejando a todas las muestras con valores de E_a similares. Luego del recocido a 500 °C el H ha sido eliminado en gran medida, dejando un material amorfo con una gran densidad de defectos en el gap, que se comporta como un pseudometal. Por lo tanto, en general no se espera un comportamiento activado de la conductividad a oscuras.

En la Fig. 3.11 (arriba) se presentan las conductividades a oscuras (σ_{dk}) y (abajo) las fotoconductividades (σ_L) determinadas experimentalmente. A mayores temperaturas de deposición se obtuvieron películas más conductoras, observándose un máximo para $T_s = 300$ °C con un valor $\sigma_{dk} = 2 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (círculos sólidos). Luego del primer recocido a 400 °C, σ_{dk} disminuye apreciablemente en las muestras depositadas a mayores temperaturas, mientras que para $T_s = 200$ °C se puede ver un leve incremento (cuadrados sólidos). Al finalizar el recocido a 500 °C (triángulos sólidos) se observa un aumento de σ_{dk}

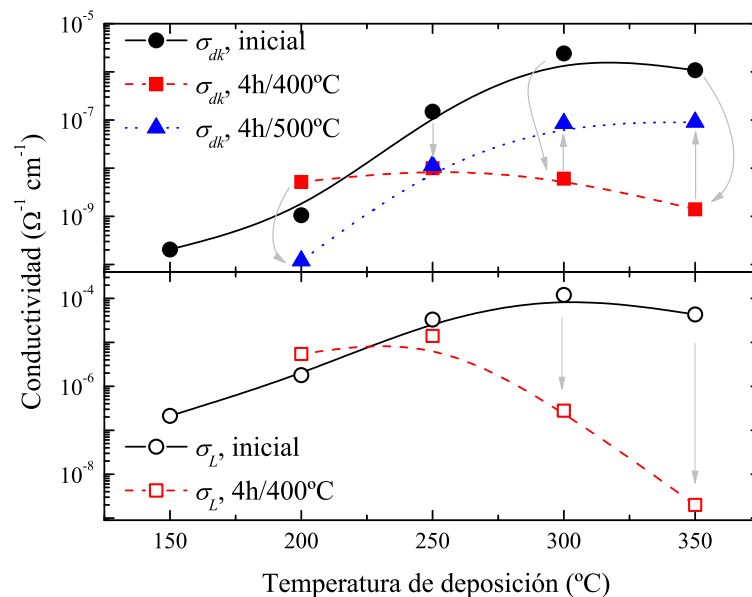


Figura 3.11: Valores de σ_{dk} (arriba) y de σ_L (abajo) de las muestras en su estado inicial amorfo (círculos), luego del recocido a 400 °C (cuadrados) y luego del recocido a 500 °C (triángulos). Las flechas indican los cambios inducidos por los recocidos. Las líneas se grafican sólo como guías para la vista.

para las películas depositadas a mayores temperaturas (350 y 300 °C), un valor idéntico para la película depositada a 250 °C y una disminución por debajo del valor obtenido inicialmente para la película depositada a 200 °C. En este segundo recocido, si bien se

modifican las propiedades de transporte eléctrico del material, se vuelve a observar la tendencia de la variación de σ_{dk} en función de T_s obtenida en las muestras amorfas.

Con respecto a σ_L , en el estado inicial se observa que el cociente σ_L/σ_{dk} es mayor para menores valores de T_s , como se puede apreciar en la Fig. 3.11. El primer recocido produce una disminución de σ_L en la muestra depositada a 300 °C y una anulación de la misma para $T_s = 350$ °C. En la muestra depositada a 250 °C se observa una leve disminución en σ_L , mientras que para $T_s = 200$ °C se observa un ligero aumento.

Las mediciones de la longitud de difusión (L_d) de portadores minoritarios (huecos) no muestran ninguna correlación clara con T_s en las muestras amorfas, con valores que oscilan entre 150 y 240 nm (ver Fig. 3.12). Se obtiene el máximo valor de L_d para la muestra depositada a 300 °C. Sin embargo, después de someterlas al primer recocido de 400 °C los valores obtenidos se ordenan siguiendo una tendencia claramente decreciente con el aumento de T_s . Se destacan una gran disminución de L_d para $T_s = 300$ °C, ninguna variación para $T_s = 250$ °C y un aumento en la muestra obtenida a $T_s = 200$ °C. Estos cambios se correlacionan con la variación de C_H , y se pueden explicar análogamente a como se hizo anteriormente con los valores de σ_{dk} . Las muestras recocidas a 500 °C pierden su fotoconductividad, por lo cual no fue posible realizar mediciones del parámetro L_d en dicha instancia.

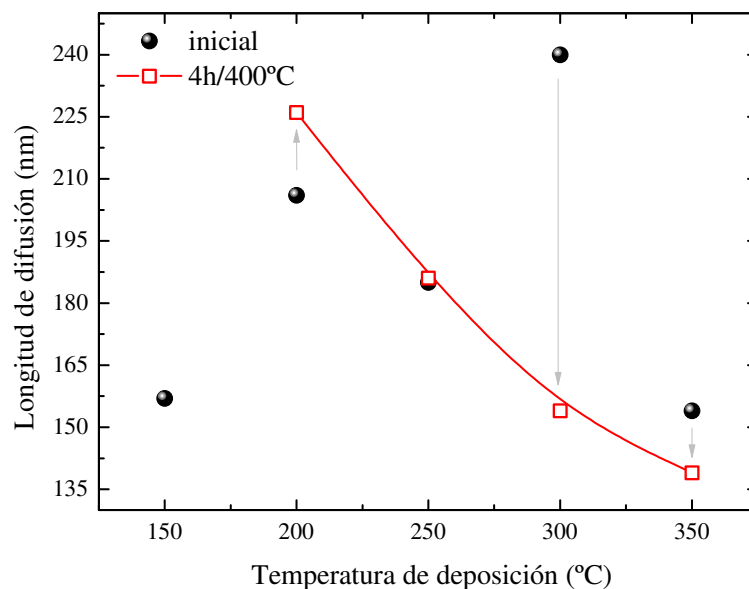


Figura 3.12: Valores de L_d en función de T_s de las muestras amorfas (círculos negros) y luego del recocido a 400 °C (cuadrados rojos). La línea se grafica sólo como guía para la vista.

La efusión paulatina del H, inducida por los recocidos, deja dangling bonds en

la estructura amorfa de átomos de Si. Estos enlaces pueden reacomodarse, formando ligaduras Si-Si, o bien quedar libres y actuar como centros de recombinación, contribuyendo a la densidad de defectos en el gap del semiconductor. Los defectos afectan a las propiedades de transporte eléctrico del material, disminuyendo la conductividad y, por ende, también la longitud de difusión. Podemos entonces correlacionar la disminución de C_H , luego del recocido a 400 °C, de las muestras depositadas a 300 y 350 °C con la fuerte disminución de σ_{dk} , σ_L (Fig. 3.11) y L_d (Fig. 3.12). El valor de C_H es menor también en la muestra depositada a 250 °C y sigue estando acompañado por una caída en σ_{dk} , σ_L y L_d . En cambio, la fuerte disminución de C_H para la muestra depositada a 200 °C no se corresponde con el aumento observado en σ_{dk} , σ_L y L_d . En este caso, se puede deducir que el reordenamiento de la estructura inducido por el recocido mejora las propiedades de transporte de esta muestra. El alto valor inicial de C_H podría ser el responsable de este comportamiento, diferente al de las demás muestras. Los reacomodamientos a gran escala de ligaduras entre átomos de Si dan lugar a la formación de núcleos o dominios cristalinos en el recocido a 500 °C, como ya se ha mencionado en la sección anterior. Éstos son muy numerosos y, al efectuar el recocido a 600 °C, crecen rápidamente formando granos pequeños. Los espectros de XRD de estas películas, ya presentados en la Fig. 3.7, permiten confirmar la existencia de estructuras nanocristalinas luego del recocido a 600 °C durante 4 h.

3.4. Conclusión

Se estudió el proceso de SPC de películas de a-Si:H depositadas por PECVD a diferentes temperaturas y a altas velocidades. Para esto, se siguió la evolución de la microestructura de las películas y su influencia en el proceso de cristalización. El tratamiento térmico consistió en cuatro etapas isocrónicas de 4 h a 400, 500, 600 y 650 °C. Al finalizar cada una de estas etapas las muestras se extrajeron del horno para su caracterización. La evolución de la cristalización se controló a través de mediciones de reflectancia en el UV, espectroscopía Raman y XRD. Los mayores valores de X_c se encontraron para las menores temperaturas de deposición. En particular, como se ve claramente en los resultados de Raman luego del último recocido de 4 h a 650 °C, la muestra depositada a 250 °C presentó la mayor fracción cristalina. Se concluye que la

liberación del H y el desorden estructural en el material influyen fuertemente en el proceso de cristalización. Los altos valores de C_H dan lugar a una mayor densidad de núcleos cristalinos, que no permiten que los granos crezcan hasta tamaños considerables. Esto da como resultado un material nanocristalino con tamaños de grano en el rango 24–28 nm. Por lo tanto, para obtener un mayor tamaño de grano se debe establecer un régimen de crecimiento de la película diferente en el cual no haya incorporación de H y en el cual el grado de desorden estructural sea de moderado a alto. Una forma posible de lograr esto es depositar la película a ultra-altas velocidades de deposición y a altas temperaturas, sin embargo esto necesita ser investigado en mayor detalle. Un resultado importante se obtuvo con respecto a la reflectancia en el UV, ya que se detectaron las primeras instancias del proceso de cristalización luego del recocido a 500 °C. Esta técnica aparece entonces como un método más sensible, dado que permite detectar la cristalización incipiente antes que las técnicas de espectroscopía Raman y XRD.

En cuanto a las propiedades de transporte eléctrico, en las muestras depositadas a 250, 300 y 350 °C se observa una correlación entre los cambios de E_a , L_d , σ_{dk} y σ_L y los valores de C_H y la estructura del H ligado, luego de los tratamientos térmicos a 400 y 500 °C. Para $T_s = 200$ °C esta tendencia es diferente. Al efectuar el recocido a 500 °C se pierde la fotoconductividad de las muestras, excepto en aquella depositada a 200 °C, que nuevamente se escapa de la tendencia general. El comportamiento particular de esta muestra permite aseverar la existencia de diferencias estructurales en las películas para distintos valores de T_s .

Las propiedades eléctricas del material resultante, luego del proceso térmico descrito en este trabajo, no son las esperadas para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos. Esto se debe principalmente al pequeño tamaño de grano obtenido y a una presencia importante de borde de grano amorfo. Éste último controla el transporte eléctrico y, por lo tanto, es de fundamental importancia en este tipo de aplicaciones. La influencia de la fase amorfa remanente sobre las propiedades de transporte puede minimizarse mediante el desarrollo de un proceso que permita el crecimiento de granos cristalinos de tamaños mayores, como se describe en los capítulos subsiguientes.

Capítulo 4

Cristalización inducida por Ni de a-Si:H

A lo largo de este capítulo se presentan los resultados alcanzados durante la investigación realizada sobre capas delgadas de pc-Si obtenidas mediante cristalización por NIC de a-Si:H. Se estudiaron diferentes concentraciones de Ni y temperaturas de recocido, con el objetivo de encontrar un tratamiento térmico óptimo para películas con espesores en el rango 300–500 nm. La densidad superficial de Ni depositada por sputtering se determinó en muestras testigo mediante espectroscopía de absorción atómica [54], y varió entre $1,6 \times 10^{15}$ y $1,6 \times 10^{16}$ át./cm². Los recocidos se efectuaron en horno convencional a presión atmosférica bajo flujo constante de N₂. Luego de una primera etapa de deshidrogenación a 400 °C durante 24 h, las muestras se recocieron durante diferentes períodos de tiempo a temperaturas entre 500 y 650 °C. La cristalización se monitoreó por MO, SEM, reflectancia en el UV y XRD.

4.1. Influencia de impurezas dopantes

Se buscó un proceso térmico que induzca una transformación en fase sólida de una capa amorfa y que resulte en un material policristalino con el mayor tamaño de grano posible. Por ser el sistema más simple, se comenzó estudiando la cristalización por NIC de Si intrínseco. Dado que el enfoque está dirigido a aplicaciones fotovoltaicas, luego se estudió el efecto de elementos dopantes en la cristalización de las películas. Las tres

capas individuales que, al juntarlas, conformarían una celda solar de estructura simple (homojuntura) son:

1. la capa p^- , levemente dopada con B ($\sim 10^{16}$ át./cm³)
2. la capa p^+ , fuertemente dopada con B ($\sim 10^{19}$ át./cm³)
3. la capa n^+ , fuertemente dopada con P ($\sim 10^{19}$ át./cm³)

y deben estudiarse separadamente, antes de investigar la formación de las juntas correspondientes.

4.1.1. Si intrínseco

La Fig. 4.1 (círculos rojos) presenta el espectro de XRD de una muestra intrínseca en su estado inicial. Dado que no se observa ningún pico de difracción, se puede asegurar que

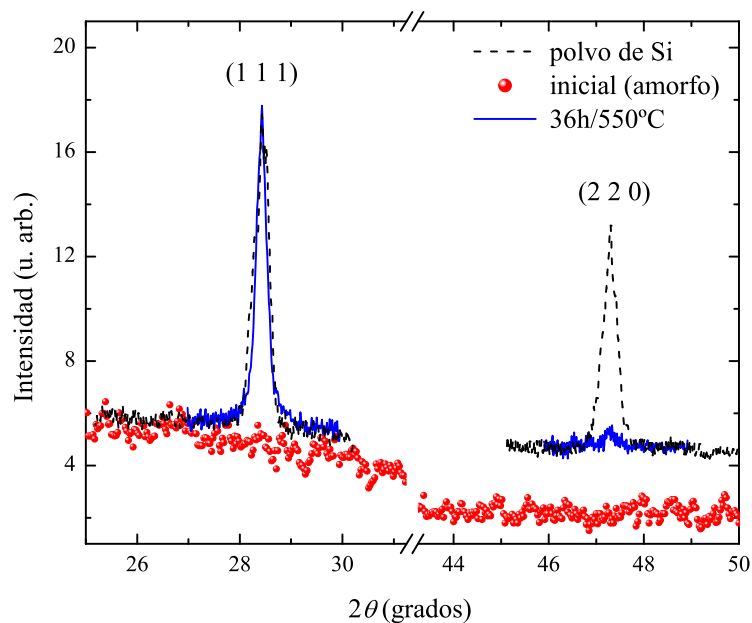


Figura 4.1: Patrón de XRD de la muestra intrínseca en su estado inicial amorfo (círculos rojos) y luego del recocido a 550 °C durante 36 h (línea sólida azul). Comparando el espectro con el del polvo de Si (línea de rayas negra) se puede comprobar la orientación preferencial (1 1 1) de la película cristalizada.

el material en su estado inicial es amorfo. Esto se confirma también con los resultados de las mediciones de reflectancia en el UV, que se presentan más adelante.

En la Fig. 4.2 se observa una imagen de MO, tomada en modo de reflexión, de una muestra intrínseca parcialmente cristalizada con un espesor de 0,3 μm. Esta muestra se cubrió con una densidad de Ni de 3×10^{15} át./cm², se recoció durante 12 h a 550 °C y fue

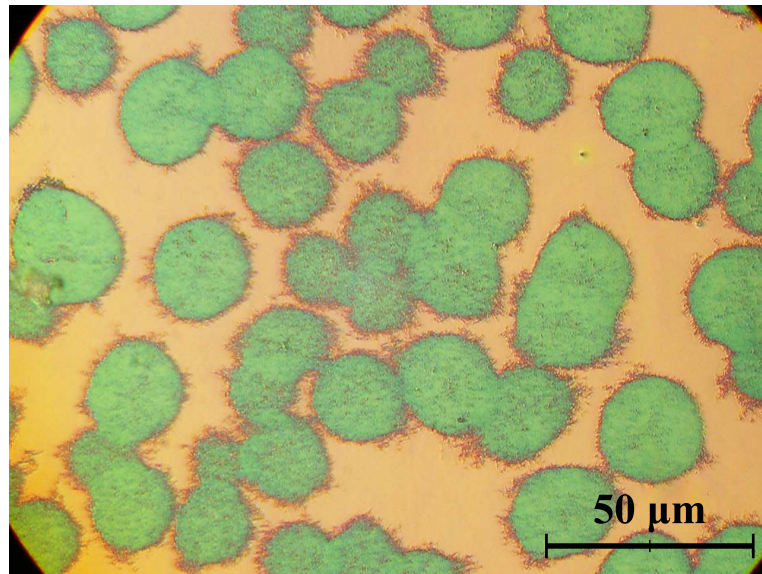


Figura 4.2: Imagen de MO de una muestra intrínseca recocida a 550 °C durante 12 h y atacada químicamente con solución Secco.

atacada químicamente con solución Secco para poder observar los bordes de grano. En la imagen se pueden ver granos en forma de disco, algunos de los cuales tienen un diámetro de $\sim 25 \mu\text{m}$ y están aún en crecimiento.

La Fig. 4.3 es una imagen de SEM de la misma muestra, focalizada en la región de un borde de grano. Dentro de los granos se aprecian pequeñas regiones en las que quedaba material amorfo remanente, y que fue removido durante el ataque químico con Secco. Por otro lado, en el frente de crecimiento del grano se ve una estructura en forma

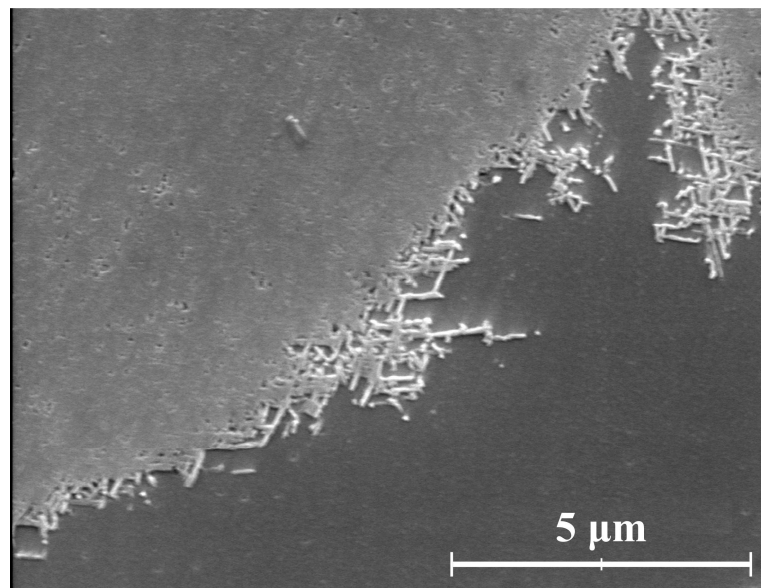


Figura 4.3: Imagen SEM de la muestra intrínseca de la Fig. 4.2, en la cual se observa la región del borde de grano.

de red de agujas cristalinas entrelazadas. El ancho de estas agujas cristalinas es de unos

100 nm. Las direcciones primarias y secundarias de estos brazos forman ángulos de 70° o 100° , lo cual se conoce como estructura de *red de agujas bi-direccionales* [107]. Esto indica que el cristal exhibe una orientación preferencial en la dirección $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ con respecto a la normal a la superficie de la película. Como ya se describió en la Sección 2.3.2, se sabe que en las primeras etapas del proceso de cristalización se produce la difusión de los átomos de Ni para formar precipitados de NiSi_2 , que deben alcanzar un tamaño crítico para que la cristalización pueda proceder [63]. Estos precipitados pueden formarse a temperaturas tan bajas como 350°C , en las primeras etapas del recocido térmico, y actúan como semillas para el crecimiento del c-Si. El NiSi_2 se forma en estructuras octaédricas que poseen ocho caras en los planos $\{1\ 1\ 1\}$. La pequeña diferencia de solo 0,4% entre las constantes de red de los planos $(1\ 1\ 1)$ del Si y del NiSi_2 facilita la formación de c-Si en las caras $\{1\ 1\ 1\}$ de los precipitados. Estudios hechos in-situ han revelado que las agujas de c-Si crecen en las direcciones $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ a partir de la migración de los precipitados de NiSi_2 [63, 51]. Sólo los precipitados que estén orientados en las direcciones $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, que tienen cuatro caras $\{1\ 1\ 1\}$ perpendiculares a la superficie del a-Si, pueden dar lugar al crecimiento de largo alcance de los cristales. Dependiendo del espesor de las muestras, se puede producir una mezcla de crecimientos verticales y laterales; por ende, es importante estudiar la cristalización de muestras con diferentes espesores. En las direcciones laterales, las regiones cristalinas crecen hasta que colisionan con una región vecina, con lo cual la densidad de estos precipitados de NiSi_2 determina el tamaño de grano. Debido a que esta densidad está relacionada con el espesor promedio de Ni depositado sobre las muestras de a-Si, se necesita una determinación precisa de las concentraciones de Ni iniciales. La concentración remanente de Ni en las muestras cristalizadas también es un parámetro importante para algunas aplicaciones, dado que la contaminación de Ni puede alterar las propiedades eléctricas del material. La técnica de elipsometría puede ser utilizada para determinar la concentración de Ni dentro de las películas cristalizadas, como se ha demostrado recientemente [108, 109, 110]. En las Refs. [108, 109] los autores demuestran que las películas cristalizadas a partir de a-Si intrínseco mantienen su naturaleza intrínseca, es decir, el nivel de Fermi queda localizado cerca del centro del gap. Esta es una indicación de que al menos el Ni no actúa como una impureza eléctricamente activa. Basándose en esta evidencia, no se espera un efecto apreciable de la contaminación del Ni en las propiedades de las películas dado que las concentraciones utilizadas son levemente

menores que aquellas reportadas en las Refs. [108, 109].

La orientación preferencial de las películas estudiadas en este trabajo se confirma a partir de los espectros de XRD, ya presentados en la Fig. 4.1 (línea sólida azul), tomados de una muestra intrínseca luego de 36 h de recocido a 550 °C. De acuerdo a la American Standard for Testing Materials (ASTM), tarjeta número 27-1402, las intensidades integradas relativas para los picos (1 1 1) y (2 2 0) son 100:55 para cristales aleatorios de Si [103]. De la Fig. 4.1 se obtiene un valor de 100:5, lo cual implica una mayor orientación preferencial comparada con la de otros trabajos [111, 103, 112]. La fuerte orientación de los granos es importante en aplicaciones prácticas dado que las propiedades del material deben ser uniformes a lo largo de las dimensiones del dispositivo.

4.1.2. Si dopado con B (tipo p^-)

En la Fig. 4.4 se presenta una fotografía de una muestra dopada tipo p^- cristalizada, con un tamaño de grano de $(26,7 \pm 4,0) \mu\text{m}$ y una concentración de Ni de $8,8 \times 10^{15} \text{ át./cm}^2$, luego de 24 h de recocido a 550 °C. Se puede observar la colisión

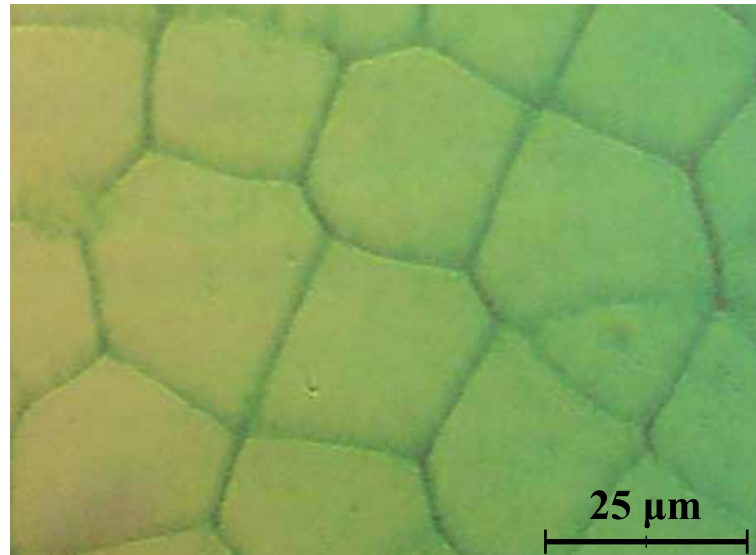


Figura 4.4: Imagen de MO de una muestra levemente dopada con B, recocida a 550 °C durante 24 h, con una concentración de Ni de $8,8 \times 10^{15} \text{ át./cm}^2$, y atacada químicamente con solución Secco.

entre los granos cristalinos dando lugar a bordes de grano rectos. La alta cristalinidad de esta película se confirma mediante mediciones de reflectancia en el UV, presentadas en la Fig. 4.5. Como se puede ver, el espectro de la muestra tipo p^- (línea de rayas roja) es similar al de una oblea de c-Si (línea sólida negra). La pequeña diferencia puede atribuirse a la presencia de bordes de grano. Esta figura también confirma la naturaleza amorfa de la

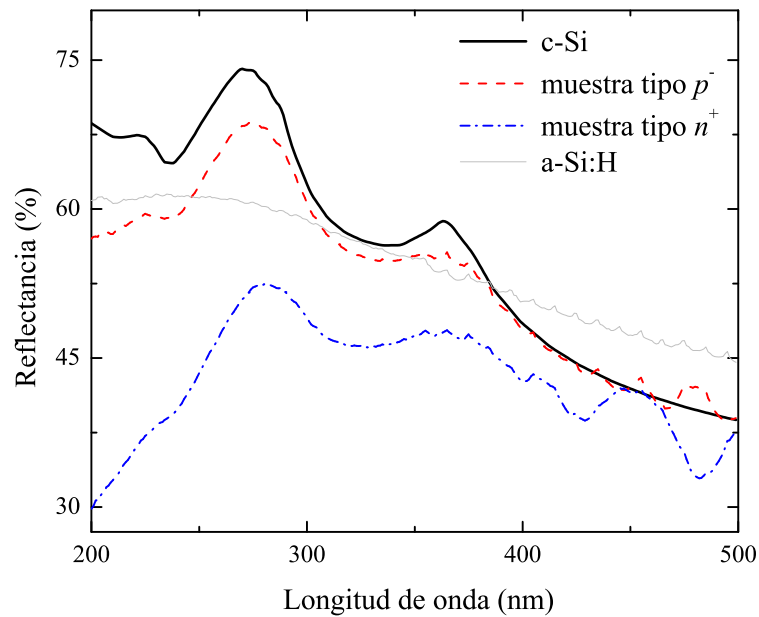


Figura 4.5: Espectro de reflectancia en el UV de la muestra levemente dopada con B de la Fig. 4.4, en sus estados amorfo (línea sólida gris) y cristalizado (línea de rayas roja). También se presenta el espectro de una muestra fuertemente dopada con P (línea de puntos y rayas azul) y de una oblea de c-Si (línea sólida negra). Se pueden observar los diferentes grados de cristalización.

muestra en su estado inicial (línea sólida gris), cuyo espectro sin ningún pico distinguible es típico del a-Si.

Para concentraciones de B mayores, en las muestras p^+ (10^{19} át./ cm^3), con igual espesor, concentración de Ni y tratamiento térmico, se obtienen granos en forma de disco de menor diámetro, típicamente menor a $12 \mu\text{m}$, como se verá más adelante. Esto puede ser una indicación de que el B promueve la nucleación del NiSi_2 . En a-Si intrínseco, el NiSi_2 se forma usualmente a temperaturas por encima de 350°C . Sin embargo, en Si fuertemente dopado con B, Lu *et al.* [113] reportaron la formación de NiSi_2 a temperaturas tan bajas como 250°C . La naturaleza sustitucional del B provoca que los átomos de Ni se comporten como impurezas intersticiales más móviles, por lo tanto facilitando la nucleación de los di-siliciuros [70].

4.1.3. Si dopado con P (tipo n)

Por último, se estudió la cristalización por NIC en muestras fuertemente dopadas tipo n de $0,3 \mu\text{m}$ de espesor. En este caso se observó que, luego de un recocido de 12 h a 550°C , los núcleos son pequeños y tienen bordes irregulares. Los cristales crecen en forma de agujas sin ninguna orientación preferencial, como se puede ver en la Fig. 4.6. Luego de 35 h de recocido a 550°C , los granos cristalinos incrementan su tamaño sin alcanzar una

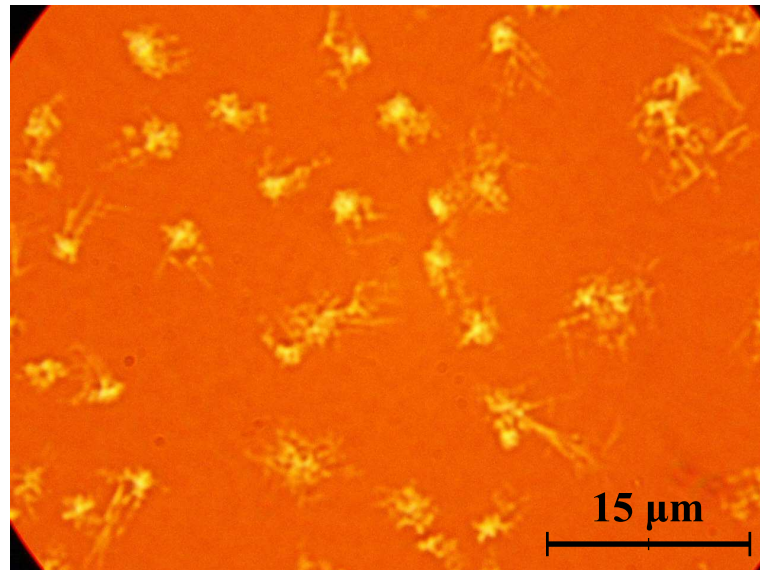


Figura 4.6: Imagen de MO de una muestra fuertemente dopada con P (tipo n^+) luego de un recocido a 550 °C durante 12 h. Se observa un crecimiento de los granos en forma de agujas sin ninguna orientación preferencial.

cristalización completa.

Para lograr que esta muestra cristalice completamente fue necesario realizar un recocido a 650 °C durante 24 h. De esta manera se obtuvo una película policristalina con una mezcla de dos tipos de granos, como puede apreciarse en la imagen de MO presentada en la Fig. 4.7. En ella se ven granos de $\sim 7 \mu\text{m}$, originados por los núcleos

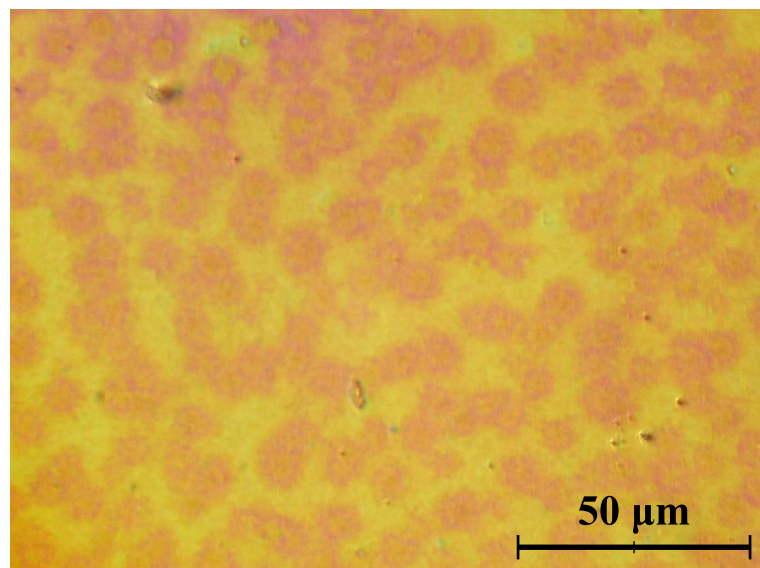


Figura 4.7: Imagen de MO de la misma muestra de la Fig. 4.6 luego de ser recocida a 650 °C durante 24 h, para alcanzar la cristalización completa. Se observan dos tipos de granos: en forma de disco, crecidos a partir de núcleos de NiSi_2 , y nanocristales obtenidos por la cristalización espontánea del a-Si:H, debida a la elevada temperatura.

de NiSi_2 , rodeados por nanocristales originados por la cristalización espontánea del a-Si:H producida por la elevada temperatura. La naturaleza mixta de esta película también se observa en el espectro de reflectancia en el UV de la Fig. 4.5 (línea de puntos y rayas

azul). Este experimento revela claramente que las altas concentraciones de P no afectan a las etapas de incubación y nucleación, aunque sí influyen fuertemente en la etapa de crecimiento de los granos. Este comportamiento está en concordancia con los resultados de Ahn *et al.* [107], quienes encontraron en sus experiencias que la velocidad de crecimiento de grano disminuye drásticamente a medida que se incrementa el dopaje tipo *n*. Sin embargo, los resultados alcanzados en este trabajo difieren de los reportados por Pas *et al.* [114], en cuya investigación concluyen que el P retarda las etapas de incubación y nucleación. También se contradicen los reportes de Kim *et al.* [66], al observar que los granos crecen en forma de aguja para bajas concentraciones de P y en forma de disco para altas concentraciones. Más experimentos, incluyendo una determinación precisa de la concentración de Ni dentro de las muestras, serían necesarios para clarificar el efecto del dopaje con P en la cristalización del Si.

4.2. Influencia de la concentración superficial de Ni

Las películas dopadas levemente con B ($\sim 10^{16}$ át./cm³) se comportan de manera similar a las películas intrínsecas, resultando en películas policristalinas homogéneas. La Fig. 4.8 (línea sólida) presenta el tamaño de grano promedio como función de la concentración de Ni, para una serie de muestras con 0,5 μm de espesor. Se obtiene un tamaño máximo de $(26,7 \pm 4,0)$ μm para una concentración de Ni de $8,8 \times 10^{15}$ át./cm².

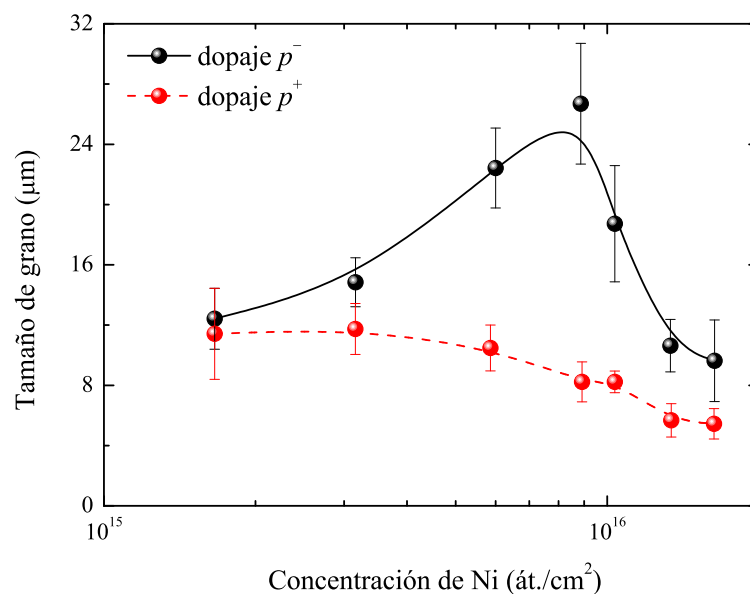


Figura 4.8: Tamaños de grano promedio, en función de la concentración de Ni, de las muestras dopadas tipo p^- (línea sólida negra) y tipo p^+ (línea de rayas roja) obtenidos luego del recocido a 550 °C durante 24 h. Las líneas se grafican sólo como guías para la vista.

Cuando se depositan concentraciones aún menores de Ni sobre la superficie de las muestras, el tamaño de grano final obtenido puede ser mayor. En la Fig. 4.9 puede verse el efecto de la concentración de Ni en el tamaño final de los cristales obtenidos luego del proceso de SPC de las películas intrínsecas. Se obtiene un tamaño de grano máximo de $(115 \pm 35) \mu\text{m}$ en las muestras intrínsecas con una concentración de Ni de $1 \times 10^{15} \text{ át./cm}^2$, que decrece tanto para concentraciones menores como para mayores. Sin embargo, aun con una concentración de Ni de $2,5 \times 10^{14} \text{ át./cm}^2$ el tamaño de grano se mantiene por encima de los $80 \mu\text{m}$. Estas concentraciones están dentro del rango de valores utilizados por otros autores [115, 116, 117], y no parecen afectar a las propiedades eléctricas de transporte. Los tiempos de vida media de los portadores minoritarios para estos valores han resultado ser tan altos como $19 \mu\text{s}$, permitiendo que estas películas puedan utilizarse en dispositivos fotovoltaicos [118].

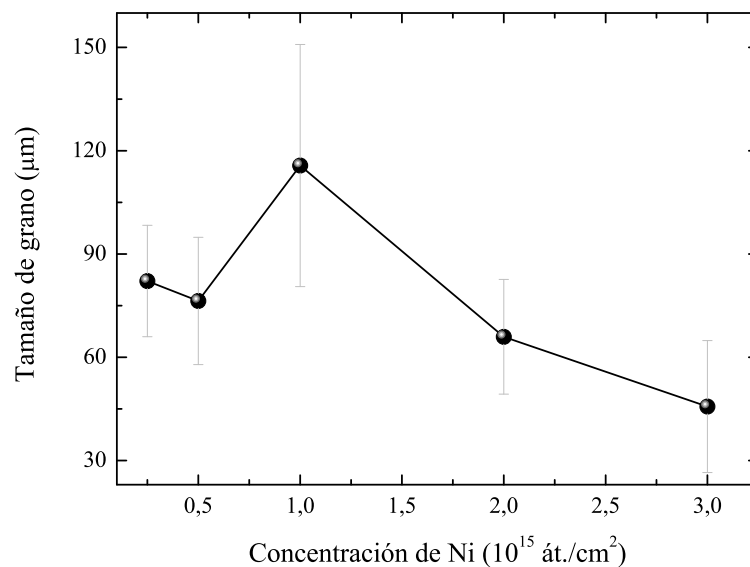


Figura 4.9: Tamaño de grano final como función de la concentración de Ni depositada por sputtering sobre muestras intrínsecas. La línea se grafica sólo como guía para la vista.

4.3. Conclusión

En resumen, se concluye que el agregado de Ni a películas de a-Si:H intrínsecas o levemente dopadas con B induce la cristalización con granos en forma de disco y tamaños mayores a $25 \mu\text{m}$. Esto se obtiene aun en películas con espesores intermedios entre $0,3$ y $0,5 \mu\text{m}$, aportando nueva información a los resultados ya obtenidos por otros autores, mayormente en películas más delgadas (de espesor menor a $0,1 \mu\text{m}$). Los granos

resultan fuertemente orientados en la dirección $\langle 111 \rangle$, lo cual es importante desde el punto de vista de la aplicación de estas películas en dispositivos. La presencia de altas concentraciones de dopantes como el B o el P producen una reducción en el tamaño de grano. El P parece retardar la etapa de crecimiento del proceso de cristalización, aunque se deben realizar más experimentos incluyendo una precisa determinación de la contaminación residual de Ni dentro de las muestras. El proceso de cristalización por NIC de a-Si:H aparece como apropiado para la obtención de películas de pc-Si como material de base para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

Capítulo 5

Cristalización epitaxial de a-Si:H

En este capítulo se continúa explorando el proceso NIC de películas delgadas de a-Si:H para obtener películas policristalinas. En particular, se presentan aquí los resultados obtenidos del estudio de la utilización de estas películas de pc-Si como capas semilla para la subsecuente cristalización epitaxial en fase sólida de películas amorfas depositadas sobre ellas. Con esto se busca encontrar un proceso acorde a la producción de celdas solares policristalinas. La estructura final propuesta para la celda es vidrio/metal/ p^+ / p^- / n^+ /TCO, donde la capa p^+ actuaría como capa posterior (BSF), la p^- cumpliría el rol de capa absorbente de la radiación, la n^+ sería el emisor de la celda y el TCO es un *óxido transparente conductor* (o *transparent conducting oxide*) utilizado como protección y contacto frontal al mismo tiempo. A través del procedimiento estudiado se busca aprovechar el gran tamaño de grano obtenido en la cristalización por NIC, que es un parámetro importante en celdas solares policristalinas. Para esto se comenzó por etapas, al igual que antes, estudiando la cristalización de capas aisladas y luego la cristalización de capas amorfas depositadas sobre las capas semilla, previamente cristalizadas. Se depositaron tres series de muestras, a saber:

- (a) intrínsecas, con espesores en el rango 1000–1400 nm
- (b) tipo p^- , con espesores de 600 nm
- (c) tipo p^+/p^- , con espesores de 80/320 nm (400 nm en total)

La concentración de Ni, varió entre $2,5 \times 10^{14}$ y 3×10^{15} át./cm². Igualmente a como se realizó hasta aquí, las muestras se recocieron en horno convencional a presión atmosférica

bajo flujo de N_2 . Luego de una etapa de deshidrogenación a $400\text{ }^\circ\text{C}$, las muestras fueron recocidas por diferentes períodos de tiempo a temperaturas entre 550 y $580\text{ }^\circ\text{C}$.

Utilizando las muestras cristalizadas de la serie (c) como capas semilla, se depositó sobre ellas una película adicional de a-Si:H tipo p^- , con un espesor de $1\text{ }\mu\text{m}$. Luego se recocieron a $400\text{ }^\circ\text{C}$ para su deshidrogenación y a $570\text{ }^\circ\text{C}$ para llevar a cabo la cristalización. El objetivo de este recocido es lograr un proceso de cristalización epitaxial en fase sólida, en el cual la capa amorfa superior copie la estructura policristalina de la capa semilla inferior. La idea detrás de esto es dejar cualquier contaminación metálica remanente lejos de la juntura p^-/n^+ .

La cristalización se controló por MO, SEM, XRD y espectroscopía Raman.

5.1. Capa intrínseca

La Fig. 5.1 muestra los espectros Raman de las muestras de la serie (a) en diferentes etapas del proceso de cristalización. El primer espectro desde arriba corresponde al

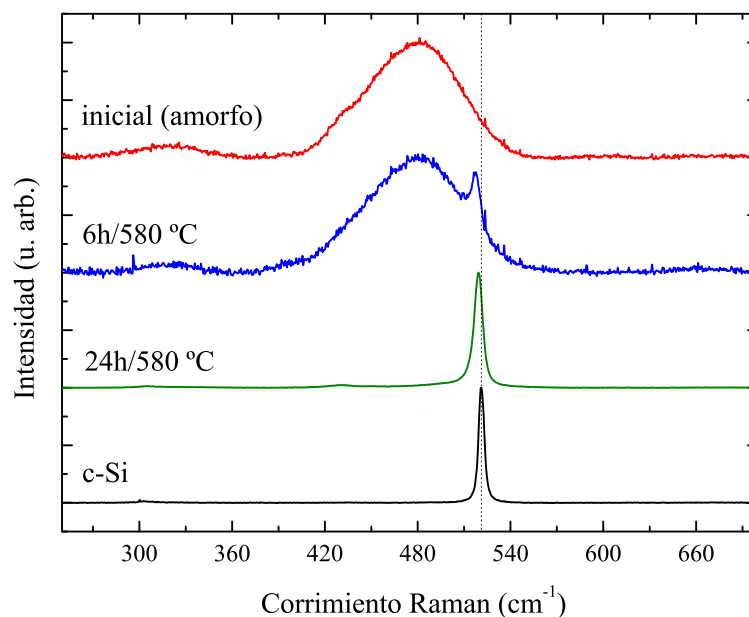


Figura 5.1: Espectros Raman de una muestra intrínseca en diferentes etapas del proceso de cristalización. Se presenta el espectro del c-Si como referencia. La línea de rayas vertical indica la posición del pico del c-Si centrado en 521 cm^{-1} .

estado inicial amorfo. El pico ancho centrado en 480 cm^{-1} evidencia la naturaleza amorfa del material. La muestra se cubrió luego con una densidad de $1 \times 10^{15}\text{ át./cm}^2$ de Ni y se deshidrogenó a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Cabe recordar que esta etapa intermedia de deshidrogenación es necesaria para evitar daños en las muestras debido a liberaciones

abruptas de H. Luego de un recocido a 580 °C durante 6 h, el espectro Raman presenta evidencia de una cristalización incipiente como se observa en el segundo espectro desde arriba en la Fig. 5.1. Esto también es confirmado en imágenes obtenidas por MO, como la de la Fig. 5.2, en la cual se ven núcleos cristalinos dispersos.

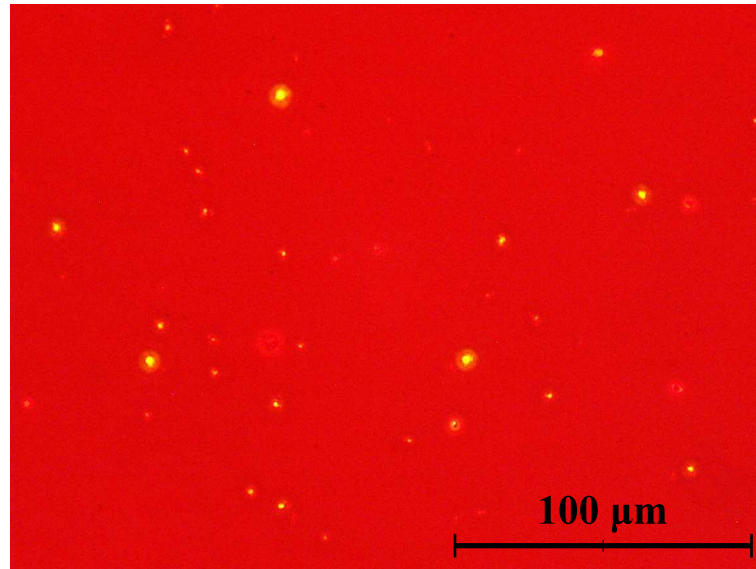


Figura 5.2: Imagen de MO de una muestra intrínseca de la serie (a) recocida a 580 °C durante 6 h.

Un segundo recocido de esta muestra permite que los núcleos cristalinos de la Fig. 5.2 crezcan, formando granos con forma de disco y bordes de grano rectos cuando los mismos colisionan. En la Fig. 5.3 se pueden observar granos con diámetros mayores a 120 μm, para un tiempo de recocido de 18 h. Luego de recocidos adicionales a 580 °C, hasta un

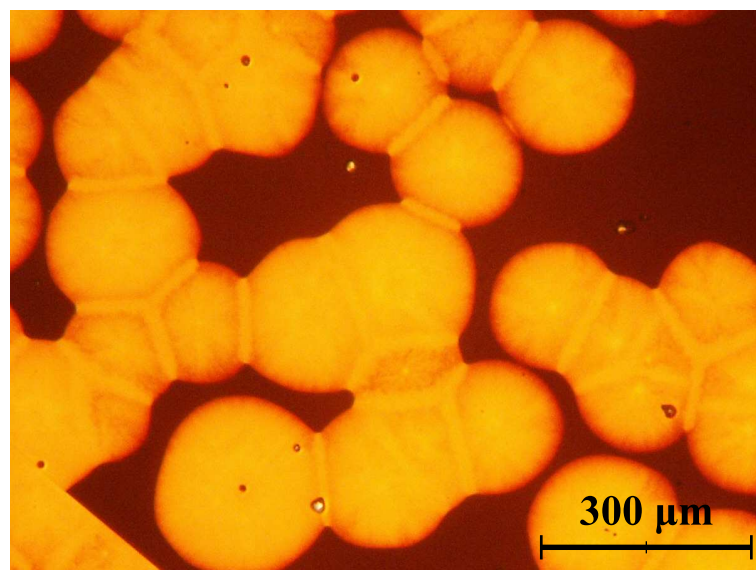


Figura 5.3: Imagen de MO de la muestra intrínseca de la Fig. 5.2 recocida a 580 °C durante 18 h.

tiempo total de 24 h, se obtiene la cristalización completa del material como se ve en la Fig. 5.4. Para marcar los bordes de grano se realizó un ataque químico con solución Secco.

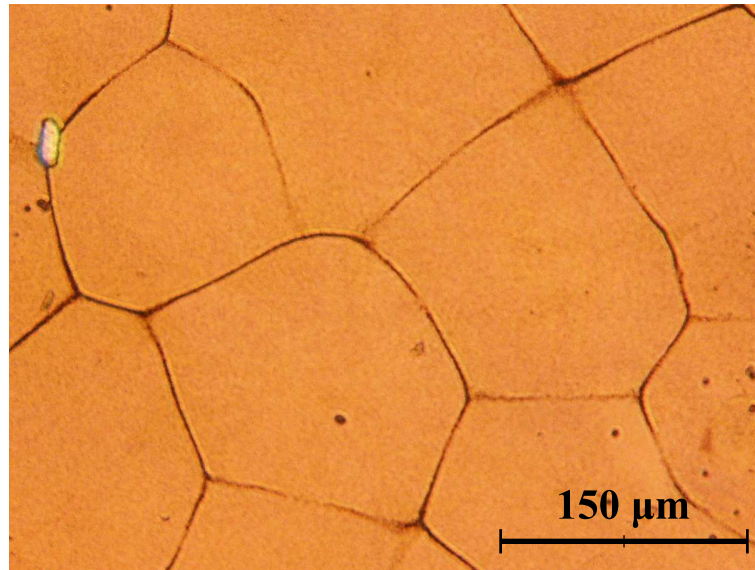


Figura 5.4: Imagen de MO de la muestra intrínseca de las Figs. 5.2 y 5.3, recocida a 580 °C durante 24 h. Para poder ver los bordes de grano se realizó un ataque químico con solución Secco.

La cristalinidad de esta muestra también es confirmada por el espectro Raman de la Fig. 5.1 (tercer espectro desde arriba), que es similar al del c-Si (espectro inferior). Mediante la aplicación de la fórmula usual para calcular la fracción cristalina [119], dada en la ecuación 2.16, se obtiene un valor de $X_c = 89\%$. Por lo tanto, la contribución que proviene de los bordes de grano amorfos o nanocristalinos todavía es medible. Más aun, el pico Raman de la muestra cristalizada es un tanto más ancho que el del c-Si, con un FWHM de $6,65 \text{ cm}^{-1}$ comparado con $4,41 \text{ cm}^{-1}$ del c-Si. Esto puede deberse a la dispersión de los fonones causada por las inhomogeneidades en el tamaño de grano [120]. Otra explicación posible para el ensanchamiento del pico es la presencia de una estructura interna de los granos o de defectos intra-grano.

Como se mostró en la Fig. 4.9 del Capítulo 4, la concentración de Ni influye en el tamaño final de los cristales de las películas intrínsecas cristalizadas. Como también se mencionó en el Capítulo 4, en otros trabajos [115, 116, 117] se ha demostrado que estas cantidades de Ni no van en detrimento de las propiedades eléctricas de transporte, obteniéndose valores de $19 \mu\text{s}$ para los tiempos de vida media de los portadores minoritarios. Estos valores son aptos para la aplicación de este material en dispositivos fotovoltaicos [118].

5.2. Capa semilla tipo p^+/p^-

Cuando se cristalizan las muestras de la serie (b) mediante el mismo procedimiento, se obtienen esencialmente los mismos resultados que para las muestras de la serie (a). Esto significa que las bajas concentraciones de B en la capa p^- (menor a 10^{16} át./cm³) no afectan de manera importante a la cristalización. En estas muestras se han obtenido tamaños de grano mayores a $120 \mu\text{m}$ para concentraciones de Ni de 10^{15} át./cm².

Por su parte, las películas mixtas p^+/p^- de la serie (c) presentan un comportamiento diferente. La Fig. 5.5 es una imagen de MO de una de estas muestras, cubierta con $2,5 \times 10^{14}$ át./cm² de Ni, y recocida a 550°C durante 24 h. En ella se pueden observar

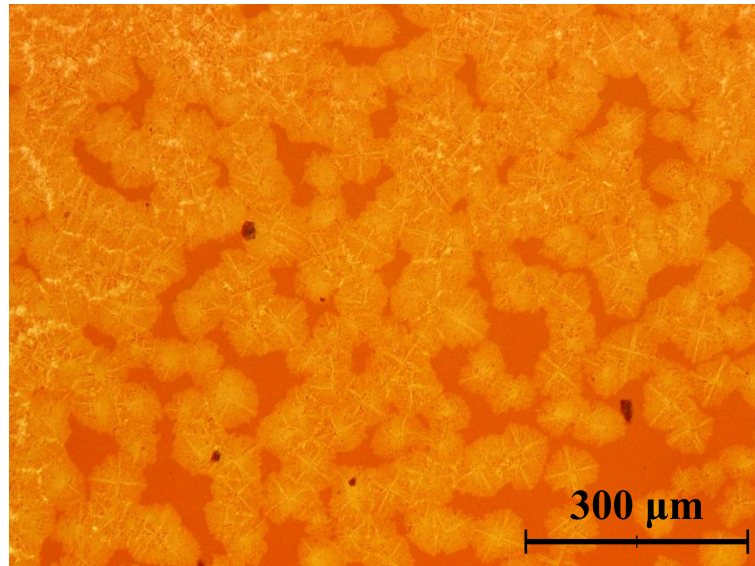


Figura 5.5: Imagen de MO de una muestra con estructura vidrio/ p^+/p^- , de ~ 400 nm de espesor, recocida a 550°C durante 24 h.

granos cristalinos en crecimiento de $\sim 70 \mu\text{m}$. Se ve también una estructura interna de los granos, con forma de cruz. Un segundo recocido térmico a 570°C durante 24 h completa la cristalización de estas películas.

En la Fig. 5.6 se presenta la variación en el tamaño de grano final obtenido como función de la concentración de Ni, en películas mixtas p^+/p^- . Un punto a tener en cuenta es que los mayores tamaños de grano se obtienen para las menores concentraciones de Ni. Otro punto importante es que el tamaño de grano es menor que en las series (a) y (b). La estructura interna de los granos y los menores tamaños implican que la capa p^+ inferior está influyendo negativamente en la cristalización de la capa p^- superior. Este efecto se debe, probablemente, al hecho ya mencionado en el Capítulo 4 de que las altas

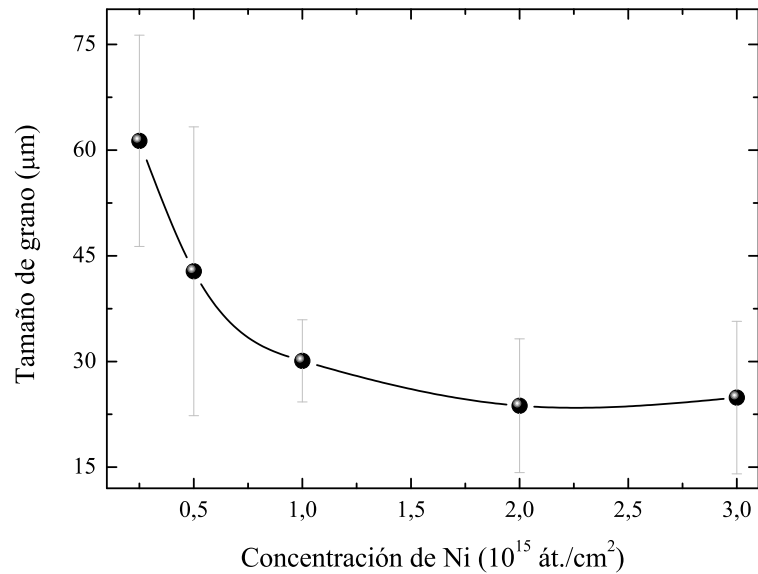


Figura 5.6: Tamaño de grano final en función de la concentración de Ni depositada por sputtering sobre muestras tipo p^+/p^- . La línea se grafica sólo como guía para la vista.

concentraciones de B promueven la nucleación de NiSi_2 . La naturaleza sustitucional del B hace que el Ni se comporte como átomo intersticial más móvil, facilitando la nucleación del NiSi_2 [70]. De esta manera se obtiene un menor tamaño de grano, debido a la mayor densidad de núcleos cristalinos. Esto último se confirmó al cristalizar una película fuertemente dopada con B, que resultó en un material con tamaño de grano menor a $10 \mu\text{m}$.

Sobre las películas p^+/p^- completamente cristalizadas se depositaron capas adicionales de a-Si:H tipo p^- , de $1 \mu\text{m}$ de espesor, que luego fueron recocidas a 570°C durante 24 h. Como resultado se obtuvo el crecimiento de granos con forma de disco. Esto se puede ver en la imagen de la Fig. 5.7, donde también se observa la formación de bordes de grano rectos cuando los granos colisionan. Los tamaños de grano resultaron ser mayores a $100 \mu\text{m}$, y por lo tanto mayores a los de la capa semilla. Este resultado es bastante sorprendente, dado que se esperaba un crecimiento epitaxial a partir de los granos de la semilla. Por el contrario, los granos de la capa superior parecen haber comenzado a crecer desde ciertos puntos de la capa inferior como se observa en la Fig. 5.8. Esto puede ser una indicación de que existe una acumulación de Ni en puntos específicos de las muestras p^+/p^- previamente cristalizadas.

El problema de la posición final del Ni luego de la cristalización fue discutido en la Ref. [67]. La distribución bidimensional del Ni, obtenida mediante *espectroscopía de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo* (*time-of-flight secondary ion mass spectroscopy*,

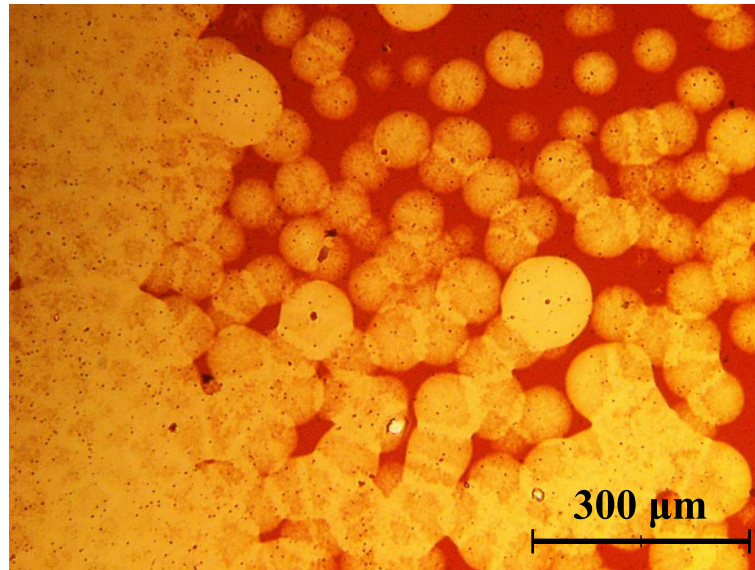


Figura 5.7: Imagen de MO de una capa p^- , de 1 μm de espesor, depositada sobre la capa p^+/p^- de la Fig. 5.5 cristalizada completamente. Esta muestra fue recocida a 570 $^\circ\text{C}$ durante 24 h.

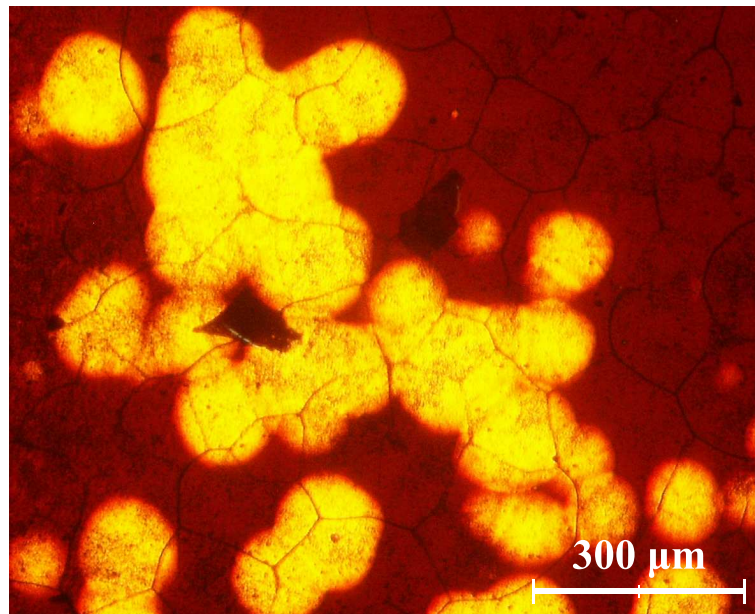


Figura 5.8: Imagen de MO en la que se observa el crecimiento de los granos de la capa superior a partir de ciertos puntos de la capa semilla inferior, que coinciden mayormente con la adyacencia entre dos o más bordes de grano. Esto indicaría que el Ni remanente en los bordes de grano induce cristalización en la capa superior, inhibiendo así el crecimiento epitaxial.

TOF-SIMS), revela una concentración mucho mayor en los bordes de grano que dentro de los granos. Los puntos con mayor concentración son aquellos donde confluyen tres o más bordes de grano. Por lo tanto, se deduce que el NiSi_2 precipitado en los bordes de grano de la capa semilla actúa como inductor de la cristalización de la capa superior de a-Si:H. Estos precipitados comienzan a moverse nuevamente, cuando la temperatura de la muestra se eleva por sobre los $500\text{ }^\circ\text{C}$ [63]. Las migraciones laterales en direcciones específicas dejan detrás rastros de c-Si con forma de agujas, como se puede ver en las Refs. [66] y [63]. Los frentes de cristalización resultantes se extienden radialmente, permitiendo la formación de granos con forma de disco que se originan a partir de un núcleo de NiSi_2 central. El proceso de cristalización de la capa superior, entonces, se lleva a cabo de manera similar al de la capa semilla, estando inducido por el Ni. Sólo se observa una pequeña diferencia en la orientación preferencial. En las películas más delgadas, los granos con forma de disco están fuertemente orientados en la dirección $\langle 2\ 2\ 0 \rangle$ mientras que en las películas más gruesas los granos presentan una mezcla de orientaciones en los planos $(2\ 2\ 0)$ y $(1\ 1\ 1)$. Por último, el incremento del tamaño de grano en la capa superior puede ser explicado en términos de la menor concentración de Ni disponible para inducir la cristalización.

En la Fig. 5.9 se presenta una imagen de MO de una muestra de estructura vidrio/ p^+ / p^- / p^- , con espesor total de $1,4\ \mu\text{m}$, completamente cristalizada con un tamaño de grano mayor a $80\ \mu\text{m}$. El agregado de una capa amorfa o microcristalina fuertemente dopada tipo n^+ , a esta estructura, daría lugar a una celda solar completa.

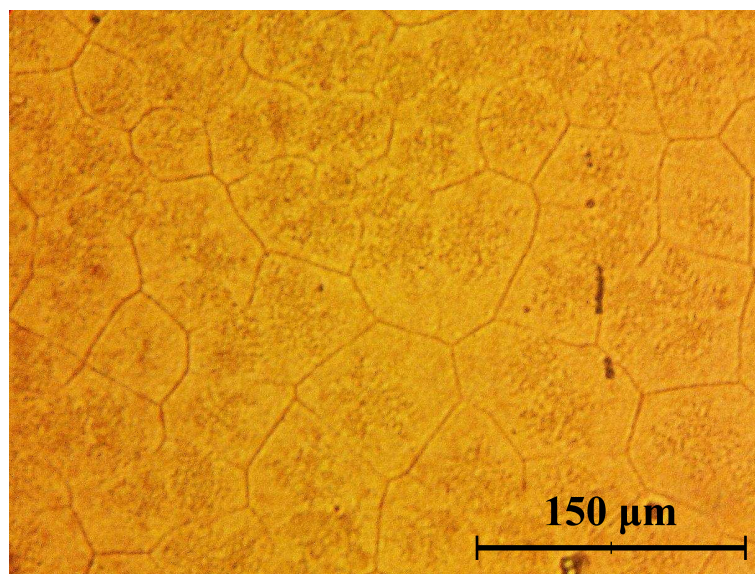


Figura 5.9: Imagen de MO de una muestra p^- , de $1\ \mu\text{m}$ de espesor, cristalizada completamente sobre la estructura vidrio/ p^+ / p^- de la Fig. 5.5. Esta muestra fue recocida a $570\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h.

5.3. Capa semilla tipo n^+

A partir de lo desarrollado hasta el momento se ve que mediante la cristalización por NIC es posible obtener películas policristalinas intrínsecas, tipo p^- o en estructura mixta p^+/p^- , con tamaño de grano considerable. Las estructuras p^+/p^- permiten, además, conformar una celda solar mediante la deposición y cristalización epitaxial de una capa p^- adicional y otra capa tipo n^+ (que puede ser amorfa), para completar la estructura de una celda solar homojuntura simple. De esta manera se obtendría una celda cuya parte frontal quedaría expuesta a la atmósfera, necesitando la incorporación de alguna protección externa. Sin embargo, sería más conveniente desde un punto de vista práctico que la capa n^+ estuviera depositada sobre el sustrato de vidrio, ya que éste actuaría al mismo tiempo como protección frontal y como sustento de la celda. Entonces, pensando en la estructura vidrio/TCO/ $n^+/p^-/p^+$ /metal, sería conveniente comenzar el proceso de cristalización a partir de una película delgada policristalina tipo n^+ (emisor). Esta capa serviría como semilla para la cristalización epitaxial de las capas amorfas p^+/p^- restantes (absorbente/BSF), depositadas por PECVD. No obstante esto, existen ciertas dificultades que complican el proceso de cristalización de la semilla como es el caso de las altas concentraciones de P, que inhiben el crecimiento de los granos cristalinos (ver Sección 4.1 y Ref. [62]). Por lo tanto, la obtención de una capa semilla policristalina tipo n^+ a partir de una película amorfa dopada fuertemente con P no es sencilla.

Una manera indirecta de lograr esto, que se propone en el presente trabajo, es mediante la cristalización por NIC de una película intrínseca de ~ 200 nm de espesor y su posterior dopaje desde una fuente externa de P. Los detalles del método de dopaje externo que se utilizó en este trabajo pueden verse en el Capítulo 6. El dopaje de películas delgadas mediante la difusión de dopantes a partir de una fuente externa es un método ampliamente utilizado para la formación de junturas [121, 122, 123, 124]. Una vez obtenida la semilla policristalina y dopándola externamente de forma conveniente, el paso siguiente sería depositar sobre ella la capa absorbente p^- en estado amorfo y cristalizarla epitaxialmente. Es decir que en la presente investigación se propone combinar la técnica NIC junto con el dopaje externo para obtener una capa semilla policristalina tipo n^+ . Subsecuentemente, la deposición y cristalización epitaxial de una estructura mixta tipo p^-/p^+ sobre la semilla permitiría obtener una celda completa en estructura vidrio/ $n^+/p^-/p^+$. Esto puede

realizarse en un proceso de dos etapas, a saber: (i) formación del emisor como capa semilla, tipo n^+ , y (ii) cristalización epitaxial de la capa absorbente/BSE, tipo p^-/p^+ .

En la Fig. 5.10 se puede ver una imagen de MO de una película intrínseca cristalizada por NIC luego del procedimiento de etching con solución Secco. El proceso de etching permite, por un lado, remover el Ni remanente precipitado en los bordes de grano y, por otro, marcar estos bordes para que pueda determinarse el tamaño de grano. De esta manera se evita que el Ni induzca la cristalización en la capa superior, que pretende cristalizarse de forma epitaxial. Los bordes de grano, formados cuando los granos en

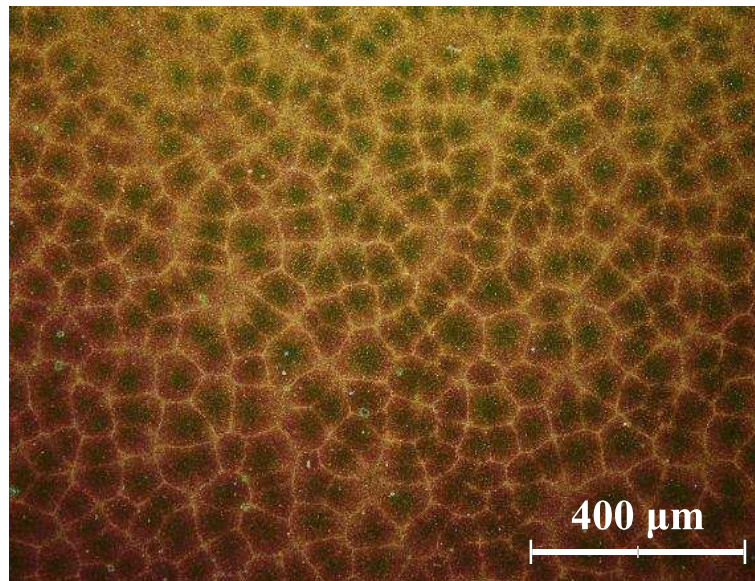


Figura 5.10: Imagen de MO por reflexión de una película delgada (~ 200 nm) de Si intrínseco luego de la cristalización por NIC.

crecimiento chocan con sus vecinos, se observan como líneas rectas más claras. El tamaño de grano medio de esta muestra es de $(65 \pm 18) \mu\text{m}$. Se pueden ver, además, granos con tamaños que exceden los $100 \mu\text{m}$. La distribución de tamaños obtenida es bastante homogénea. Luego del proceso de dopaje de la semilla, se obtuvieron resistividades en el rango 10^{-3} – $10^{-2} \Omega\text{cm}$ y se depositaron sobre ella las capas p^- amorfas con diferentes espesores para proceder con la cristalización epitaxial.

Una vez terminado el proceso térmico para alcanzar la cristalización de la capa p^- , se realizaron mediciones de reflectancia en el UV que se presentan en la Fig. 5.11. Estos espectros revelan un alto grado de cristalinidad, independientemente del espesor de la capa cristalizada. La capa más gruesa tarda más tiempo en cristalizar, lo cual es un indicio de que la cristalización procedió efectivamente en forma epitaxial. La cristalización epitaxial parece proceder en forma columnar, comenzando desde la capa

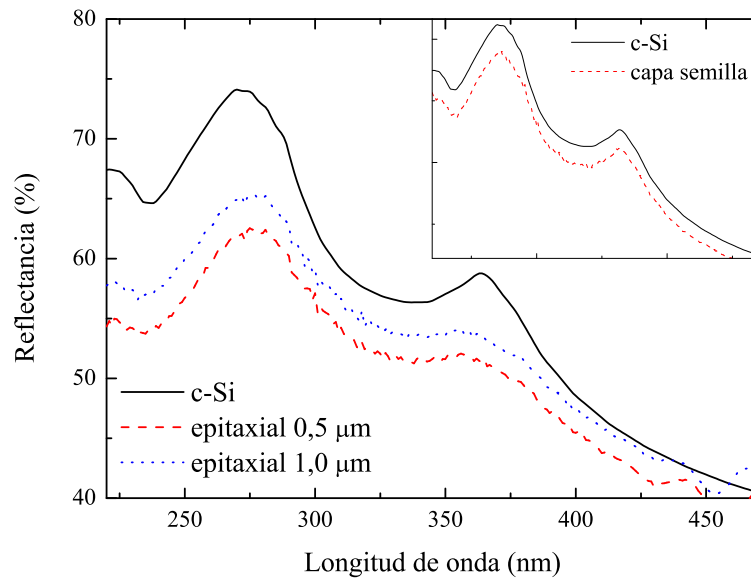


Figura 5.11: Espectro de reflectancia en el UV de las capas p^- cristalizadas epitaxialmente con espesores de $0,5 \mu\text{m}$ (línea de rayas roja) y $1,0 \mu\text{m}$ (línea de puntos azul). El inserto muestra el espectro medido para la capa semilla y se lo compara con el del c-Si.

semilla y alcanzando la superficie superior de la capa p^- a medida que avanza el frente de cristalización. Sin embargo, el frente de cristalización aparentemente no es homogéneo dentro de cada grano sino que se observan varias estructuras (columnares) alcanzando la superficie a diferentes tiempos. Esto se muestra en la imagen de MO de la Fig. 5.12. La fotografía se tomó en un estado intermedio de cristalización de la capa p^- ,

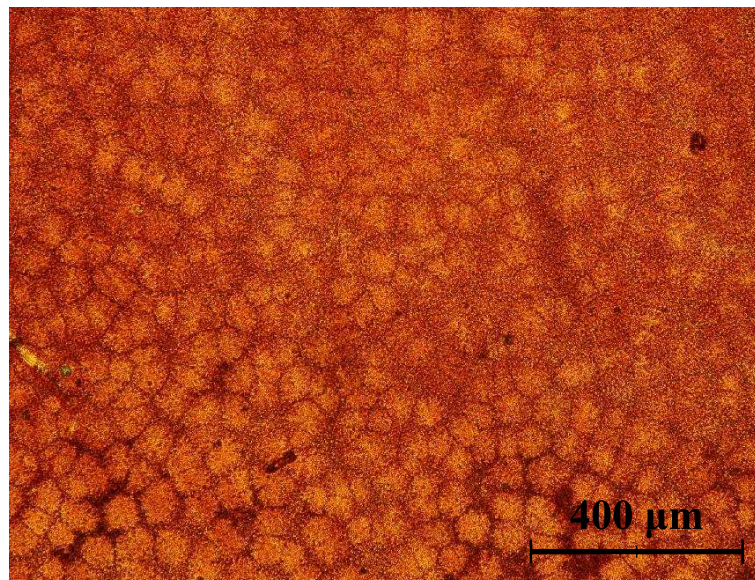


Figura 5.12: Imagen de MO por transmisión de la capa p^- de $1 \mu\text{m}$ de espesor, en un estado intermedio de cristalización luego de 48 h a 580°C .

luego de un recocido de 48 h a 580°C . Los bordes de grano de la capa semilla se ven claramente mientras que los pequeños frentes de cristalización se observan como puntos más brillantes dentro de cada grano, alcanzando la superficie columnarmente y a diferentes

tiempos. Cuando todos estos frentes alcanzan la superficie, la estructura n^+/p^- queda completamente cristalizada. En la Fig. 5.13 se puede ver una imagen de MO obtenida luego de la cristalización epitaxial completa de la película p^- de $0,5 \mu\text{m}$ de espesor. En contraste con la Fig. 5.12, los granos presentan un color homogéneo en su interior, y están separados por los bordes de grano más oscuros de la capa semilla, indicando la finalización de la cristalización luego de 48 h a 580°C . Se realizaron mediciones de XRD para analizar

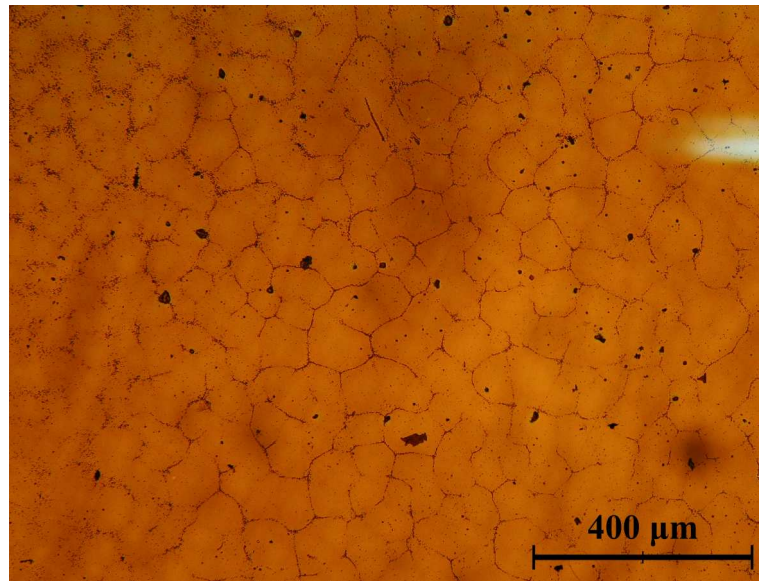


Figura 5.13: Imagen de MO de la capa p^- de $0,5 \mu\text{m}$ cristalizada completamente, luego de 48 h a 580°C .

tanto la cristalinidad resultante como la existencia de orientaciones preferenciales de crecimiento. En la Fig. 5.14 se presentan los espectros obtenidos, entre los cuales se incluye el de la capa semilla como referencia. Por simplicidad se grafica solamente el espectro que se obtuvo para la película más delgada ($0,5 \mu\text{m}$), ya que los demás son similares. El espectro medido de la capa semilla es bastante típico del pc-Si, aunque se observa una leve orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$ para $2\theta = 28,4^\circ$. Luego del crecimiento epitaxial las capas mantienen la misma orientación que la capa semilla, observándose los mismos picos con igual proporción de alturas, lo cual es esperable.

Finalmente, para encontrar otras evidencias de que el crecimiento fue efectivamente en forma epitaxial, se realizó un ataque químico con solución Secco. Esta solución ataca preferentemente al borde de grano, afectando en mucha menor medida al material cristalizado. En la Fig. 5.15 se ve una imagen de MO tomada después del ataque químico. Como resultado se sigue observando la misma estructura de granos y bordes de grano que en la Fig. 5.13. Además se ven bordes más difusos, indicando que la solución los atacó

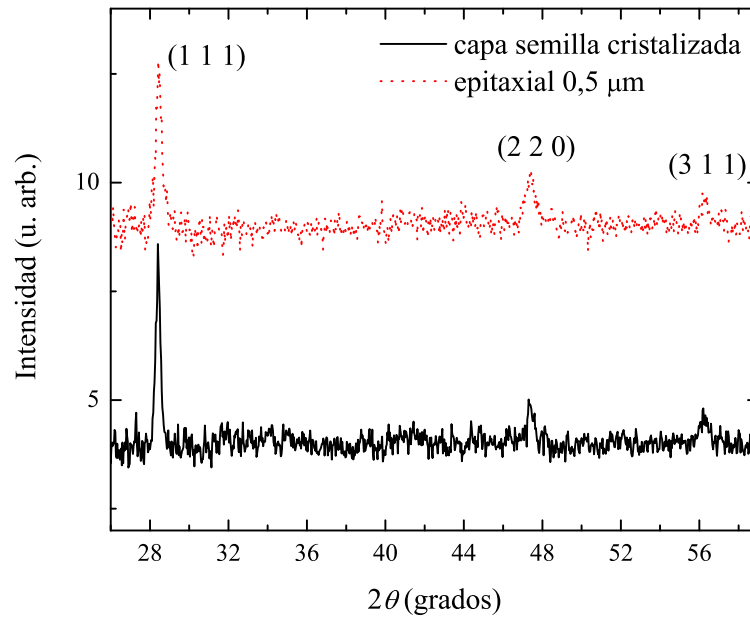


Figura 5.14: Espectro de XRD de la película p^- de 0,5 μm completamente cristalizada. También se incluye el espectro obtenido para la capa semilla como referencia.

desde la superficie misma de la película donde no se encuentran tan bien definidos como en la semilla. Esto es otro indicio de que el crecimiento columnar tuvo lugar sólo dentro de los granos, conservándose la estructura cristalina y los bordes de grano de la capa semilla.

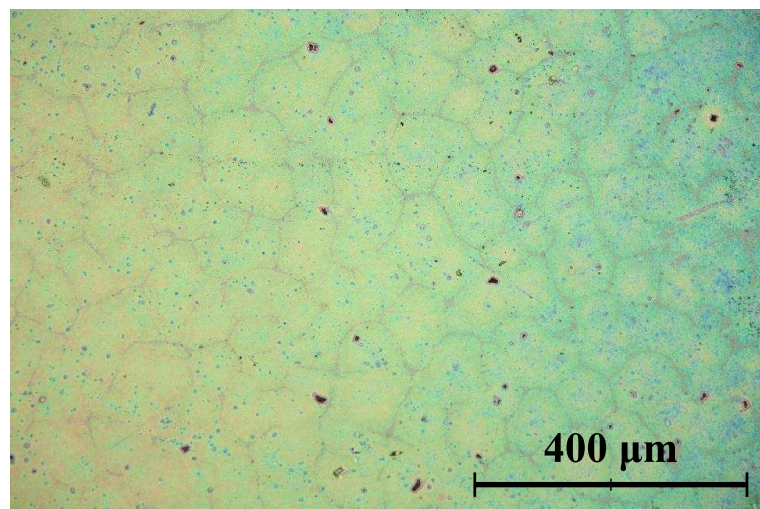


Figura 5.15: Imagen de MO por reflexión de la película p^- de 0,5 μm de espesor, luego de la cristalización completa y un ataque químico posterior con solución Secco.

5.4. Conclusión

Se estudió el proceso de cristalización por NIC de películas de a-Si:H intrínsecas y dopadas tipo p . En las muestras intrínsecas de $1,4 \mu\text{m}$ de espesor se obtuvo una alta cristalinidad con tamaños de grano mayores a $120 \mu\text{m}$. Lo mismo se observó para las muestras levemente dopadas con B. Por otro lado, el tamaño de grano resultó mucho menor en las muestras fuertemente dopadas con B. Dado que se buscó un proceso mediante el cual se pueda obtener el crecimiento epitaxial de películas superiores para conformar una celda solar en estructura vidrio/ $p^+/p^-/n^+$, es deseable que la semilla policristalina posea el mayor tamaño de grano posible. Por lo tanto, en función de los resultados obtenidos se investigó la cristalización por NIC de películas con estructura mixta, p^+/p^- , para ser utilizadas como semilla. De esta manera bastaría depositar el espesor restante de la capa absorbente p^- y una capa delgada n^+ para completar la celda solar luego de la cristalización epitaxial. Éstas estructuras mixtas p^+/p^- cristalizaron con tamaños de grano de $\sim 70 \mu\text{m}$, lo cual es un excelente resultado. Agregando la capa adicional tipo p^- sobre estas películas cristalizadas se encontró que, durante el recocido, la cristalización no se dio de manera epitaxial sino que el Ni remanente continúa activo e induce su cristalización. Aun así, se pueden obtener muestras completamente cristalizadas con tamaños mayores a $80 \mu\text{m}$. Para obtener un crecimiento epitaxial efectivo a partir de una capa semilla cristalizada por NIC, es necesario remover el Ni remanente en los bordes de grano. Este proceso ayuda además a reducir la posible contaminación de Ni que puede llegar a influir negativamente en las propiedades de transporte de estas películas.

Se estudió también un método posible para obtener celdas solares por cristalización epitaxial de una capa p^- amorfa depositada sobre una capa semilla policristalina tipo n^+ con gran tamaño de grano. La semilla se obtuvo mediante cristalización por NIC de una película delgada intrínseca que fue subsecuentemente dopada tipo n^+ de manera externa. El tamaño de grano obtenido en la capa semilla se encontró alrededor de los $70 \mu\text{m}$ y la resistividad luego del dopaje estuvo en el rango 10^{-3} – $10^{-2} \Omega\text{cm}$. Se observó un crecimiento epitaxial de las capas p^- amorfas con espesores de $0,5$ y $1,0 \mu\text{m}$. De esta manera se pueden llegar a obtener celdas solares en estructura vidrio/TCO/ $n^+/p^-/p^+$ /metal si la capa amorfa depositada se reemplaza por una capa mixta p^-/p^+ . El hecho de obtener celdas solares policristalinas con granos que excedan

los 70 μm es un resultado promisorio ya que, teóricamente, para tamaños mayores pueden alcanzarse eficiencias de conversión del orden del 15% en este tipo de dispositivos. Se siguen realizando investigaciones en esta área a los efectos de mejorar y optimizar el proceso de formación de la juntura semiconductor.

Capítulo 6

Dopaje externo de películas de pc-Si

En aplicaciones fotovoltaicas, la formación de la capa frontal que funciona como emisor de la celda solar es una parte importante del proceso de fabricación de las mismas. En las celdas simples homojuntura, el emisor consiste en una capa fina, en comparación al espesor total de la celda del cual representa menos de un 10 %, fuertemente dopada con fósforo. Además, debe poseer una resistencia por cuadro homogénea a lo largo y ancho de su superficie y una baja velocidad de recombinación superficial de portadores para otorgar a la celda una alta eficiencia de conversión. Generalmente, el método clásico utilizado para el dopaje de esta capa es la difusión de P a partir de POCl_3 inducida por temperatura en un horno tubular convencional. A través del horno se hace circular un flujo de N_2 saturado con POCl_3 y oxígeno. De esta manera la atmósfera es propicia para la formación de un óxido con contenido de fósforo sobre la superficie de la película, que puede considerarse como una fuente infinita de difusión [121]. Esta técnica se aplica típicamente para el dopaje de c-Si tipo *p*, de tal manera de crear una juntura semiconductor gradual. La desventaja principal de este método radica en la necesidad de un tratamiento térmico prolongado para lograr la difusión del P y de una manipulación excesiva del material a dopar.

Algunos métodos alternativos están basados en la cobertura de las películas con una solución fosfórica adecuada mediante *pulverización (spray)* de ácido fosfórico como fuente dopante [125], o bien mediante el método denominado de *cobertura en spinner o spin-on doping (SOD)* [121, 123]. Si bien éste último es el que se aplicó en la presente investigación, el objetivo no fue formar directamente una juntura semiconductor sino dopar fuertemente tipo *n* una capa intrínseca de pc-Si previamente cristalizada mediante

los métodos que se han descrito en los capítulos precedentes.

6.1. Resultados

La fuente de P utilizada para la difusión es una solución de vidrio líquido (Filmtronics P509) con un determinado contenido de partículas de P_2O_5 , que equivale a 2×10^{21} át./ cm^3 [122]. La deposición se realiza simplemente aplicando cierta cantidad de gotas de solución sobre la película mientras ésta gira sobre un spinner a unas 3000 rpm (ver Fig. 6.1). Luego es necesario precalentar las películas durante unos 15 min a ~ 100 °C para eliminar solventes y finalmente realizar un recocido a 850 °C en atmósfera de N_2 y oxígeno para dar lugar a la difusión del P

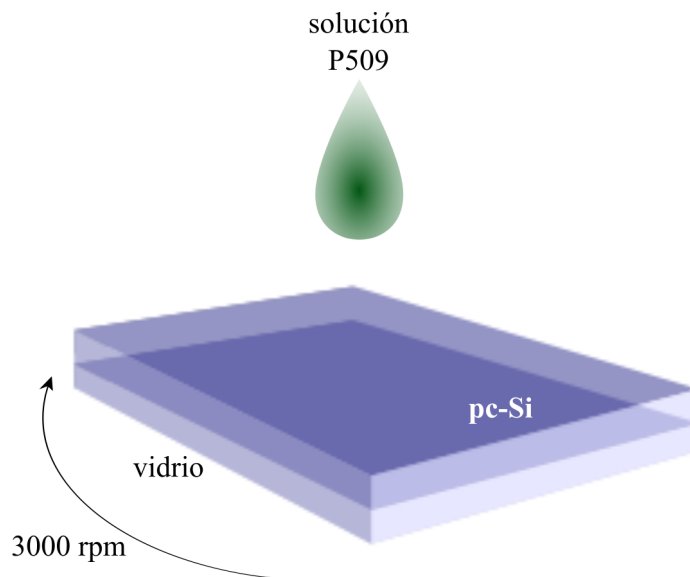


Figura 6.1: Deposición de solución fosfórica sobre spinner para el dopaje tipo n de una película de pc-Si previamente cristalizada.

En la Fig. 6.2 se presenta una imagen de MO de una de las películas cristalizadas utilizadas para el dopaje por SOD. Se observan granos con tamaños que rondan los 70 μm y una distribución de tamaños bastante homogénea. A partir de las primeras experiencias se fue optimizando el dopaje, al punto de obtener películas policristalinas con altas conductividades (bajas resistividades).

En la Fig. 6.3 se puede observar el cambio en la resistencia o resistividad resultante en la muestra de la Fig. 6.2, de ~ 250 nm de espesor, luego de haber sido dopada por el método SOD con diferente cantidad de gotas de solución dopante. El recocido para lograr la difusión del P se realizó durante 5 h a una temperatura de 850 °C.

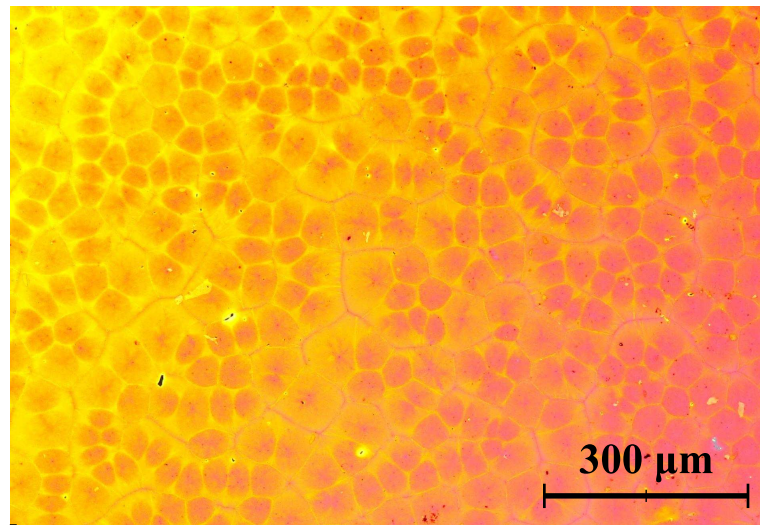


Figura 6.2: Imagen de MO de una de las películas policristalinas utilizadas para estudiar el dopaje. El tamaño de grano promedio se encuentra alrededor de los 70 μm.

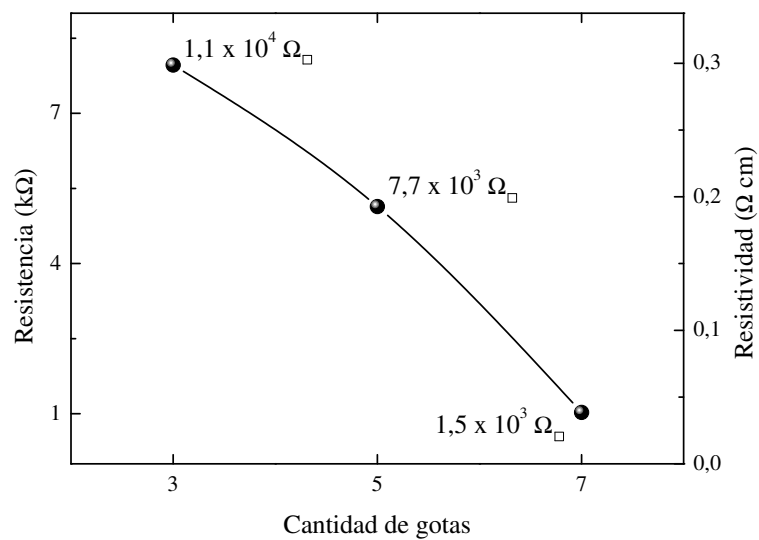


Figura 6.3: Valores de la resistencia, resistividad y resistencia por cuadro (Ω_□) obtenidos luego de las primeras pruebas de dopaje de películas policristalinas.

A partir de los valores obtenidos para la resistividad se puede hacer una comparación con los valores conocidos del c-Si y su relación con el nivel de dopaje, que puede verse en la Fig. 6.4. En estas primeras experiencias se obtuvieron resistividades del orden de

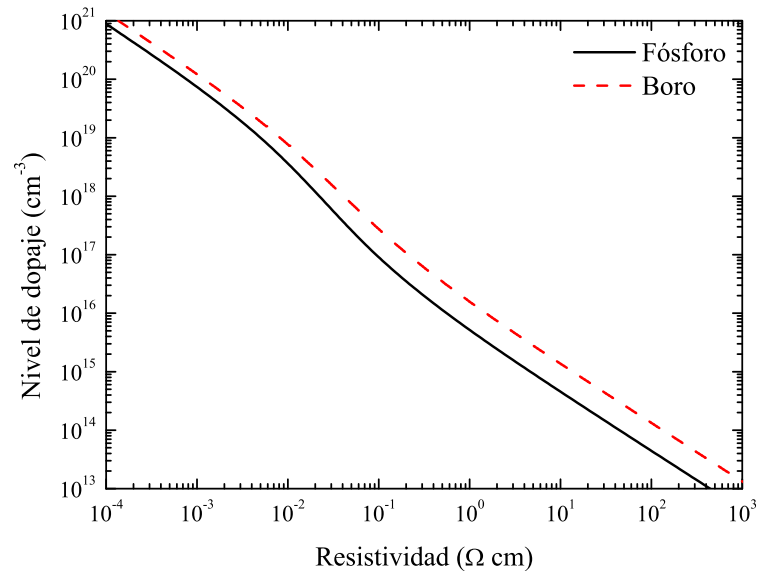


Figura 6.4: Curvas de nivel de dopaje en función de la resistividad para c-Si, que sirven como comparación para las resistividades obtenidas en las películas de pc-Si a partir del dopaje externo.

$10^{-1} \Omega \text{ cm}$, que en c-Si se corresponden con concentraciones de impurezas dopantes de fósforo de $\sim 10^{16} \text{ át./cm}^3$. Dado que esta capa debe resultar fuertemente dopada con P para que pueda ser utilizada como emisor de una celdad solar, se debe alcanzar una concentración de alrededor de 10^{19} át./cm^3 de impurezas. Por lo tanto se continuó el trabajo para aumentar el nivel de dopaje.

En la Fig. 6.5 se presentan los resultados obtenidos luego del dopaje de una película

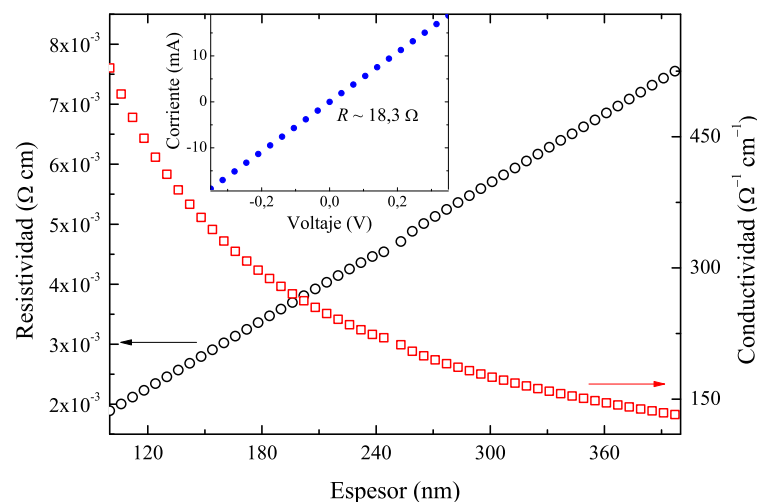


Figura 6.5: Curvas de resistividad (negro) y conductividad (rojo) calculadas para diferentes espesores, a partir de la curva $I-V$ mostrada en el inserto.

intrínseca de pc-Si con 12 gotas de solución dopante. El espesor inicial de la película era de ~ 250 nm pero disminuye luego del proceso de doping debido al propio proceso de difusión, que está mediado por la formación de óxido superficial, y al ataque químico realizado para remover el remanente de la solución fosfórica. Esto es deseable, ya que el emisor debe ser lo más delgado posible (~ 80 nm) porque se considera una capa muerta dentro de la celda solar que no contribuye a la generación de portadores. En el inserto de la Fig. 6.5 se presenta la curva $I-V$ medida para esta película, en la cual se observa un comportamiento óhmico con una resistencia de $18,3 \Omega$. Para determinar la resistividad (o conductividad) de la misma, que indica si el dopaje fue o no efectivo, es necesario conocer la geometría de los contactos. A partir de mediciones de MO se determinó el ancho de los contactos, de $0,755$ cm, y la separación entre ellos, de $0,074$ cm. Dado que se pierde información sobre el espesor de la película luego del tratamiento de dopaje y que, además, existe ya una incertidumbre en el espesor inicial, se calcularon la resistividad y la conductividad resultantes para diferentes espesores probables. El resultado de estos cálculos se presenta también en la Fig. 6.5. Para todo el rango en el que se efectuó el cálculo se observan conductividades superiores a los $100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Si se hace una comparación de la resistividad obtenida ($\rho \approx 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) con la resistividad en función del dopaje para el c-Si tipo n (Fig. 6.4), se ve que el nivel de dopaje alcanzado está en el orden de $\sim 10^{19}$ át./ cm^{-3} que se corresponde con una movilidad de $90 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

A esta misma muestra se le efectuaron mediciones de conductividad a oscuras en función de la temperatura para analizar la posición del nivel de Fermi, relacionada con el nivel de dopaje del material. Se observó un comportamiento del tipo metálico ya que aumenta la resistencia con la temperatura. Esto indica que el nivel de impurezas dopantes en el material es elevado, volviéndolo un semiconductor *degenerado* cuyo nivel de Fermi se solapa con el nivel de energía del fondo de la banda de conducción. En la Fig. 6.6 se muestran los datos experimentales obtenidos.

A partir de mediciones de efecto Hall se pudieron determinar la concentración de portadores (n) y la movilidad (μ) en las películas dopadas, obteniéndose los valores de $n \approx 10^{18}$ át./ cm^3 y $\mu \approx 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente. Como comparación, es útil tener en cuenta que el valor de μ en el c-Si para este nivel de dopaje es de unos $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Hasta el momento, se han logrado conductividades superiores a los $100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ que equivalen a resistividades menores a $10^{-2} \Omega \text{ cm}$. Comparando estos valores con las curvas

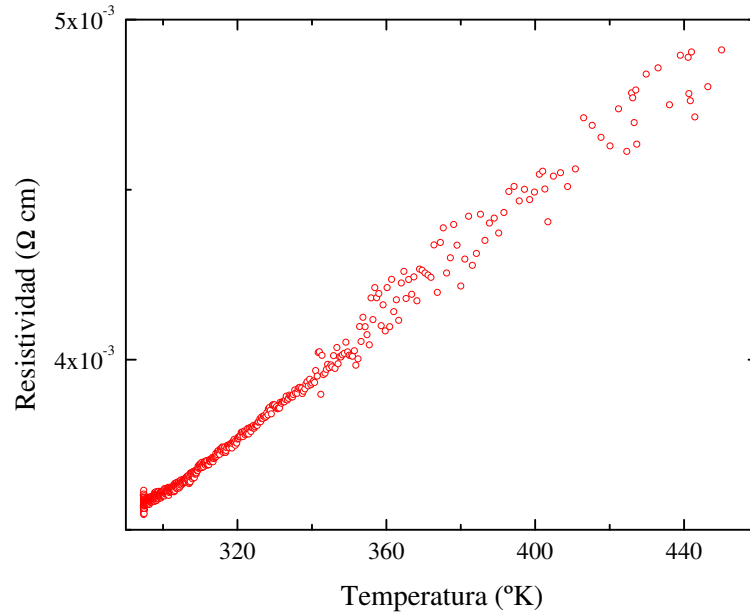


Figura 6.6: Resultado de la medición de la conductividad a oscuras en función de la temperatura. Se observa un comportamiento metálico, ya que la corriente disminuye con la temperatura. Esto indica un nivel elevado de impurezas dopantes en la película.

de la Fig. 6.4 se ve que el nivel de dopaje se encuentra cercano al valor deseado. Cabe notar que esto sólo sirve como comparación, ya que las curvas corresponden al c-Si. Para los espesores que se están utilizando (< 300 nm), estas resistividades equivalen a alrededor de $300 \Omega_{\square}$ o más. Un valor apropiado de conductividad para un emisor de película delgada es de unos $50 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [121]. Por lo tanto, teniendo en cuenta espesores menores a 300 nm, esta conductividad se corresponde con resistencias por cuadro mayores a $600 \Omega_{\square}$, ya que

$$\Omega_{\square} = \frac{\rho}{d} = \frac{1}{\sigma d}, \quad (6.1)$$

donde d es el espesor de la película, ρ es la resistividad y σ la conductividad de la misma. Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos en este trabajo mediante el dopaje externo de películas policristalinas para la conformación del emisor, se puede encontrar una relación entre d y ρ que sea adecuada para la aplicación a celda solares.

6.2. Conclusión

En resumen, el dopaje externo de las películas de pc-Si cristalizadas por NIC se puede llevar a cabo mediante la aplicación de la técnica SOD para obtener una capa policristalina tipo n^+ que pueda utilizarse como semilla para crecimiento epitaxial (como

se vio en el Capítulo 5). Mediante la deposición de 12 gotas de solución Filmtronics P509 sobre la película y luego de un recocido térmico a 850 °C, durante un período de tiempo entre 5 y 10 h, se obtuvieron películas con conductividades mayores a $100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Esto permite que las mismas puedan cumplir la función de emisor de una celda solar. El espesor final puede modificarse mediante un ataque químico con solución Secco para alcanzar el valor deseado ($\sim 100 \text{ nm}$). El ataque químico, a su vez, elimina el Ni remanente de los bordes de grano de la película, lo cual es necesario para evitar la nucleación de NiSi_2 durante el proceso de cristalización epitaxial de capas amorfas depositadas sobre ella. Las concentraciones de portadores determinadas mediante mediciones de efecto Hall estuvieron en el orden de 10^{18} – 10^{19} át./cm^2 y las movilidades alrededor de $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Esta investigación se encuentra aún en proceso para lograr la correcta aplicación de las películas dopadas en celdas solares.

Capítulo 7

Cristalización de a-Si:H por NIC bajo vacío

En general, el recocido térmico del a-Si:H en horno convencional para la obtención de pc-Si se realiza sometiendo las muestras a un flujo constante de algún gas inerte, como el N₂ o el Ar. Esto provee un ambiente limpio, mientras se mantiene el horno a presión atmosférica (PA), de tal manera que se evita la contaminación del Si debido a su interacción con impurezas reactivas (principalmente el oxígeno). A pesar de las ventajas que ofrece el método NIC, en cuanto a la reducción de la temperatura de recocido y al mayor tamaño de grano obtenido, los tiempos necesarios para lograr la cristalización completa de las películas no se reducen considerablemente en comparación al proceso de SPC sin el uso de catalizadores metálicos [62]. Uno de los métodos utilizados para acelerar el proceso de cristalización es el *recocido térmico rápido* (*rapid thermal annealing*, RTA), que se basa en calentar el material amorfo a partir de la iluminación con lámparas (generalmente halógenas) con una alta proporción de radiación infrarroja en su espectro de emisión. Mediante esta técnica se ha alcanzado la cristalización de películas amorfas con espesores menores a 100 nm luego de tiempos de recocido de algunos cuantos minutos [126, 127].

A partir de los resultados obtenidos en la presente tesis concernientes a la cristalización por NIC, presentados en los capítulos anteriores [62, 128, 129], se ha obtenido la cristalización completa de películas de a-Si:H mediante recocidos en horno convencional, en períodos de tiempo generalmente superiores a 24 h y a temperaturas entre 550 y 580 °C. Según se ha demostrado, es posible obtener de esta manera películas de pc-Si con tamaño

de grano por encima de los 100 μm . En las investigaciones llevadas a cabo en este trabajo de tesis se realizaron experimentos que demuestran que si la presión durante el recocido se reduce a valores cercanos a, o por debajo de, 10^{-6} Torr los tiempos necesarios para alcanzar la cristalización completa de películas de a-Si:H se reducen considerablemente. Se observó también una disminución en el tamaño de grano final aunque siguen siendo relativamente grandes, de unos 30 μm . Sin embargo, no se han encontrado trabajos en la literatura en los que el efecto de la presión en la cristalización de a-Si:H haya sido estudiado sistemáticamente.

Para realizar los experimentos se depositaron películas intrínsecas de unos 350 nm de espesor y se les depositó una concentración de Ni de $\sim 1 \times 10^{14}$ át./ cm^2 de manera simultánea, para asegurar la misma concentración en todas ellas. Se acondicionó un horno convencional tubular para permitir el recocido simultáneo bajo vacío (de aquí en adelante a *presión baja*, PB) y a PA. Para lograr la PB se utilizó una bomba turbomolecular, que permitió llegar a una presión inferior a 10^{-6} Torr. La parte de PA del horno se mantuvo bajo un flujo constante de N_2 , de 20 sccm, para proveer la misma atmósfera inerte utilizada en los trabajos anteriores. Las muestras se ubicaron en la misma posición transversal del horno para asegurar que la temperatura sea igual en ambos circuitos, de PB y PA. Esto se corroboró mediante dos termocuplas, una en cada circuito, obteniéndose una diferencia de sólo 3 °C entre ellas, que puede considerarse despreciable. La cristalización se controló por MO, reflectancia en el UV y XRD.

7.1. Resultados

Luego de una etapa de deshidrogenación a 420 °C, las muestras se recocieron a 580 °C durante 24 h. Como primer resultado, luego de este recocido se obtuvo una cristalización completa a PB y una cristalización parcial a PA. La fracción cristalizada (X_c) de la muestra de PA se estimó en 71 % a partir de mediciones de MO. La Fig. 7.1 presenta una imagen de MO por transmisión de esta muestra. Se calculó un tamaño de grano promedio transitorio (D) de $(99,1 \pm 8,7)$ μm como se observa en el inserto izquierdo de la Fig. 7.1. Por lo tanto se espera que el tamaño de grano final de esta muestra llegue a alrededor de los 100 μm . El inserto del lado derecho de esta figura presenta una ampliación de la zona donde colisionan dos granos vecinos y se observa un borde de grano bien definido.

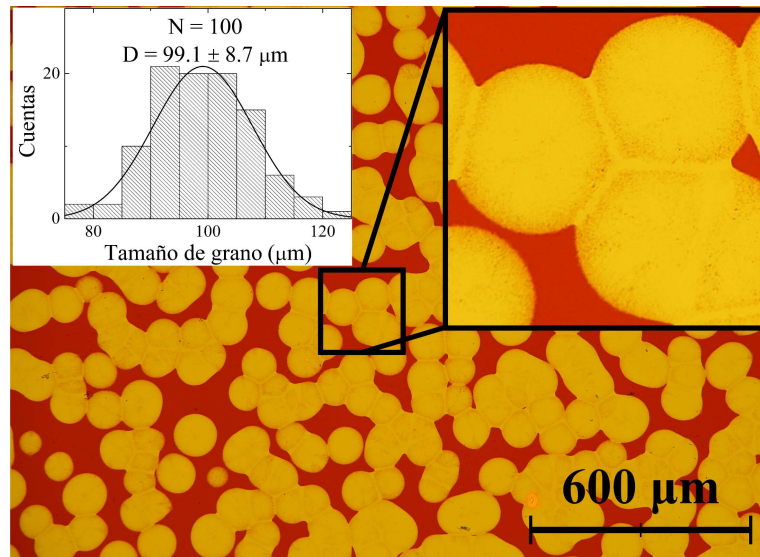


Figura 7.1: Imagen de MO por transmisión de la muestra recocida a PA a 580 °C durante 24 h. La fracción cristalizada es $X_c = 71\%$. El inserto del lado izquierdo presenta un histograma del tamaño de grano, con un valor medio transitorio de 99,1 μm . En el inserto del lado derecho se puede observar una ampliación de la región del borde de grano.

La Fig. 7.2 presenta una imagen de MO por reflexión de la muestra cristalizada a PB. En contraposición a PA, la cristalización resultó completa con un tamaño de grano final bastante menor. A partir de mediciones realizadas en esta figura se obtuvo un tamaño $D = (26,7 \pm 3,0) \mu\text{m}$. La imagen debió ser tomada en el modo de reflexión con iluminación de *campo oscuro* (*dark field*) ya que, de lo contrario, los granos no podían distinguirse. Este modo de iluminación da lugar a la textura que se observa dentro de los granos y permite apreciar tanto los granos como los bordes de grano. Los puntos brillantes en la fotografía se deben a partículas de polvo adheridas estáticamente a la superficie de la muestra.

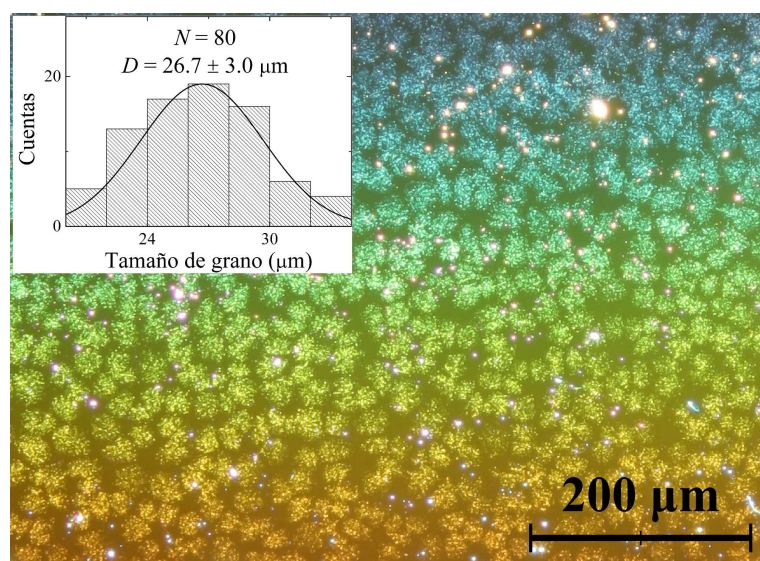


Figura 7.2: Imagen de MO de la muestra recocida a PB a 580 °C durante 24 h. La misma resultó completamente cristalizada. El inserto presenta un histograma del tamaño de grano, con un valor medio de 26,7 μm .

En la Fig. 7.3 se observan los espectros de reflectancia en el UV luego de los recocidos a PB y PA. Los espectros del c-Si y de las muestras en su estado inicial (amorfo) también se incorporan para poder comparar los resultados. En ambas se observan los picos característicos del Si, para $\lambda = 274$ y 365 nm. Mediante el cálculo de los factores Q y ΔR se obtienen valores por encima de 0,95 y de 0,93, respectivamente, sin importar cuál fue el valor de la presión durante el recocido. Sin embargo, el espectro de la muestra de PB resulta sistemáticamente más comparable al del c-Si, como se puede ver en el caso particular de la Fig. 7.3. De igual manera, el espectro de la muestra de PA también presenta una gran similitud al c-Si y los altos valores obtenidos de Q y ΔR en este caso revelan una alta cristalinidad, que se atribuye al gran tamaño de grano resultante.

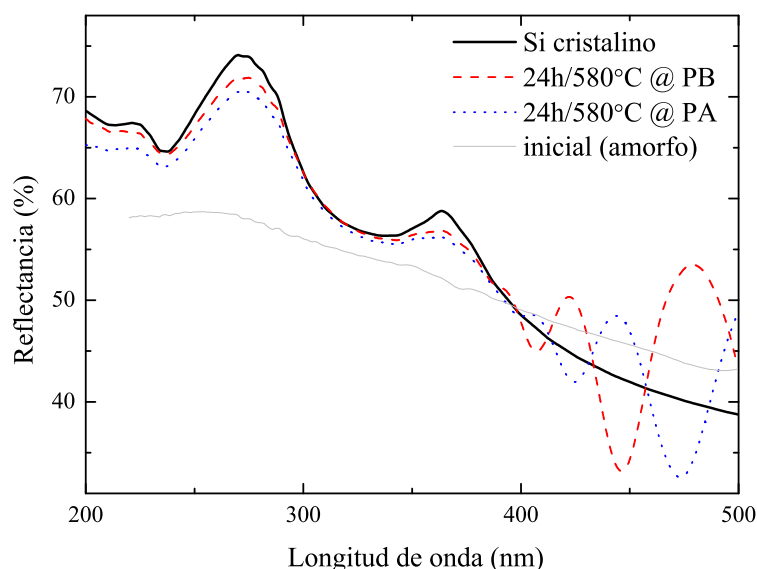


Figura 7.3: Espectros de reflectancia en el UV de las muestras recocidas a 580 °C durante 24 h a PB (línea de rayas roja) y a PA (línea de puntos azul). Se presentan también los espectros del c-Si (línea sólida negra) y del estado amorfo inicial (línea sólida gris).

Para investigar la evolución de la cristalización a PB y para poder estimar el tiempo de recocido necesario para obtener una cristalización completa, se realizaron recocidos por períodos más cortos. Como resultado, luego de 6 h de recocido a 580 °C y a PB, la fracción cristalizada resultó ser $X_c = 87,7\%$ y el tamaño de grano medio transitorio es $D = (27,8 \pm 2,3) \mu\text{m}$, como puede verse en la Fig. 7.4. La diferencia entre este tamaño de grano y el obtenido anteriormente, luego de 24 h de recocido, cae dentro del error experimental y puede despreciarse. El inserto muestra, como antes, un histograma del tamaño de grano del lado izquierdo y una ampliación de la zona donde se forma el borde de grano del lado derecho. El recocido se extendió por 6 h más, resultando en un total de 12 h a 580 °C, luego de lo cual se alcanzó la cristalización completa de la película. A partir

de mediciones de MO se obtuvo un valor del 100 % para la fracción cristalizada.

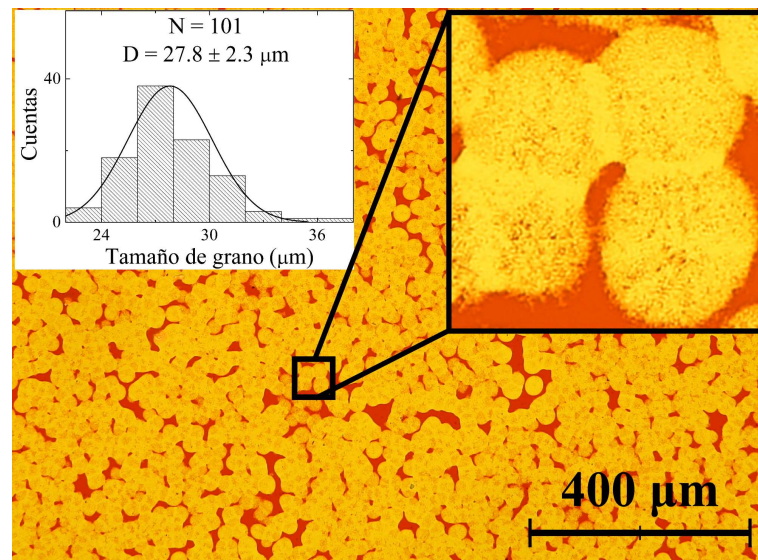


Figura 7.4: Imagen de MO de la muestra recocida a 580 °C durante 6 h a PB. La fracción cristalizada es $X_c = 87,7\%$. En el inserto del lado izquierdo se presenta el histograma del tamaño de grano con un diámetro medio de 27,8 μm , y en el inserto del lado derecho se observa una ampliación del borde de grano.

En la Fig. 7.5 se presenta la evolución del espectro de reflectancia en el UV desde el estado inicial (amorfo) hasta luego del recocido por 12 h a 580 °C y a PB. El espectro

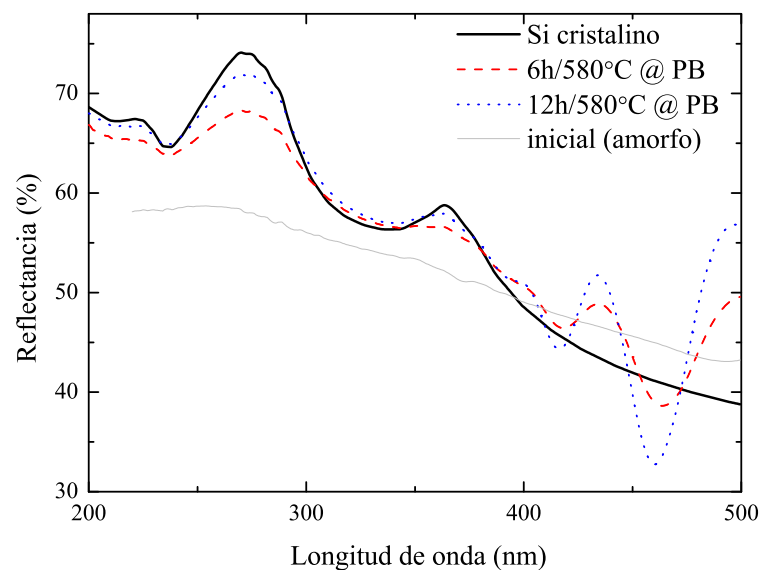


Figura 7.5: Espectros de reflectancia en el UV de la muestra recocida a PB tomados en tres etapas diferentes del proceso de cristalización: estado amorfo (línea sólida gris), parcialmente cristalizada luego de 6 h a 580 °C (línea de rayas roja) y completamente cristalizada luego de 12 h a 580 °C (línea de puntos azul). Además se presenta el espectro del c-Si (línea sólida negra) como referencia.

medido luego de 6 h revela picos cristalinos y valores $Q = 0,94$ y $\Delta R = 0,77$. Después de 12 h de recocido el espectro es todavía mejor, con $Q = 0,98$ y $\Delta R = 0,91$, asemejándose más a la reflectancia del c-Si. Esto revela que efectivamente la cristalización continuó, completándose en un período de tiempo entre 6 y 12 h (por ende en menos de 12 h) de

recocido a 580 °C y a una presión por debajo de 10^{-6} Torr.

Suponiendo que los granos nuclean todos en el mismo momento y que el tiempo de nucleación es pequeño en comparación al tiempo total de cristalización, se puede estimar aproximadamente la velocidad de crecimiento (Γ) mediante el cociente entre el tamaño de grano transitorio, D , y el tiempo de recocido hasta alcanzar ese tamaño de grano, t , es decir

$$\Gamma = \frac{D}{t}. \quad (7.1)$$

Por lo tanto, para PA el tamaño de grano luego de 24 h de recocido es de 99,1 μm (Fig. 7.1) y entonces $\Gamma = 4,1 \mu\text{m/h}$. Por otro lado, para PB se tiene un tamaño transitorio de 27,8 μm luego de 6 h de recocido (Fig. 7.4), lo cual resulta en $\Gamma = 4,6 \mu\text{m/h}$. Entonces, más allá del hecho de que la cristalización se completa más rápidamente a PB, vale la pena recalcar que la velocidad media aproximada de crecimiento de los granos es prácticamente la misma en ambos casos. Esta similitud entre ambos regímenes, permitiría discernir que la diferencia entre la cristalización a PA y PB proviene de la etapa de incubación/nucleación y no de la etapa de crecimiento del grano. Otra evidencia que apoya esta hipótesis es la mayor cantidad de núcleos (granos) por unidad de área que se observan bajo vacío, lo cual conduce a un menor tamaño de grano final. Para descartar cualquier efecto retardante a causa de impurezas de oxígeno no deseadas en el recocido a PA se basó en los resultados obtenidos por Lin *et al.* [130], en cuya investigación encontraron que la atmósfera en la que se realiza el recocido (oxígeno o N_2) no influye en absoluto en la velocidad de crecimiento lateral en el proceso de cristalización por NIC a PA. Más aun, ellos estudiaron también el efecto del oxígeno incorporado previamente en las películas (en forma de NiO), encontrando que el mismo afecta a la etapa de incubación/nucleación de la misma manera independientemente de los átomos presentes en la atmósfera bajo la cual se realiza el recocido. A partir de estos resultados se descarta cualquier efecto del oxígeno sobre la cristalización a PA.

El mecanismo mediante el cual el vacío favorece a la nucleación o, aun más, acelera la cristalización de las películas está todavía bajo investigación. Debido a las altas concentraciones iniciales de H en las películas utilizadas, que se encuentran en el orden de 10–15 át.% [131], y basándose en el hecho conocido de que la efusión de H induce

nucleación [131, 85], se puede inferir que éste sería el proceso responsable de favorecer la incubación/nucleación bajo vacío. Sin embargo, esta hipótesis no está de acuerdo con los trabajos de Beyer *et al.* en los que se evidencia que la efusión del H está controlada por la difusión en la matriz de a-Si:H [132] y por ende no debería ser afectada por la presión externa.

Para analizar la posible diferencia entre la efusión del H a PA y a PB, se realizaron medidas de transmitancia en el IR para observar la evolución de la cantidad de H ligado (C_H) con el recocido. Para esto se depositó una muestra de a-Si:H sobre c-Si de alta resistividad (500–1500 Ω cm) y se dividió en dos partes iguales. Cada una de ellas se recoció bajo las mismas condiciones que en las experiencias desarrolladas, una a PA y la otra a PB. Los resultados se presentan en la Fig. 7.6. Como puede observarse a partir de las bandas de absorción características de los enlaces Si-H_n, la evolución de C_H es muy similar en ambos casos. Tanto en el pico de 640 cm⁻¹ como en los picos de 2000 y 2100 cm⁻¹ no se observan diferencias apreciables en términos prácticos luego de cada recocido. Por tal motivo, este resultado se condice con los resultados obtenidos por Beyer *et al.* Actualmente se continúa investigando el proceso de cristalización por NIC a PB para

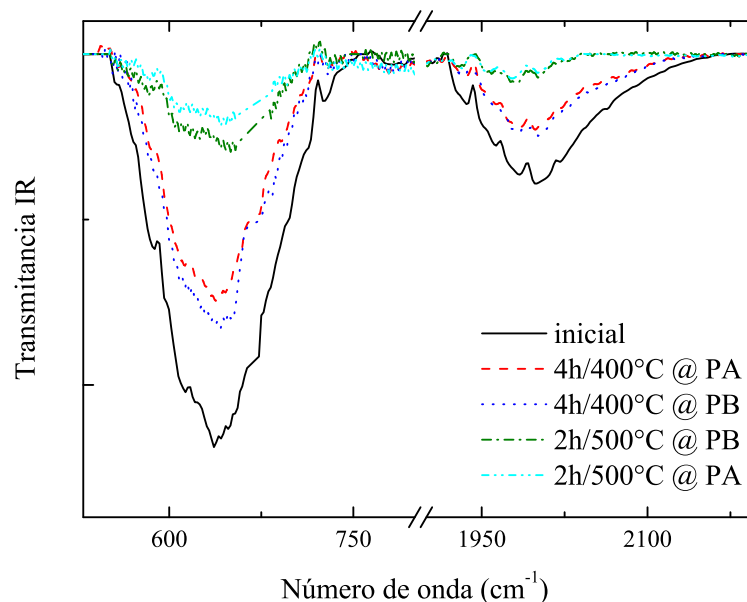


Figura 7.6: Comparación de la transmitancia en el IR de dos películas de a-Si:H, una recocida a PA y la otra a PB, para analizar diferencias en la efusión del H en función de la presión durante el recocido. Se realizaron dos etapas de recocido, una durante 4 h a 400 °C y la otra durante 2 h a 500 °C. La escala vertical es irrelevante para el propósito de la figura.

dilucidar cuál es el mecanismo por el cual la cristalización se completa en un período de tiempo considerablemente más corto que a PA. A partir de resultados preliminares de mediciones de *espectroscopía fotoacústica* se ha encontrado una diferencia sistemática en los

valores calculados para la entropía en exceso entre los dos regímenes. Para PB se obtienen valores mayores que para PA, lo cual podría ser una posible explicación para el hecho de que el vacío favorece termodinámicamente al avance de la cristalización. Estos resultados están aún bajo análisis y se necesitan realizar más experimentos para poder comprobar estas hipótesis.

En las experiencias anteriores de cristalización por NIC a PA, realizadas en la presente tesis [62, 128, 129], se obtuvieron películas completamente cristalizadas sólo después de 24 h y, más generalmente, cerca de 48 h de recocido a 580 °C a PA. Por lo tanto los resultados descritos en este capítulo representan un avance y una contribución importante en el sentido de reducir los tiempos de cristalización mediante recocidos bajo vacío. Es importante destacar que, si bien se observa una reducción del tamaño de grano del 60%, la reducción del tiempo de recocido en un 80% es muy ventajosa ya que los tamaños de grano finales siguen siendo considerablemente grandes y adecuados para la aplicación de estas películas en dispositivos fotovoltaicos.

7.2. Conclusión

En resumen, se encontró que el proceso de cristalización por NIC de a-Si:H en horno convencional se ve favorecida a presiones cercanas o por debajo de 10^{-6} Torr. En comparación con la cristalización a PA en atmósfera inerte se obtiene un tamaño de grano reducido, pero de igual manera relativamente grande, de unos 30 μm en promedio. Dado que la velocidad de crecimiento de los granos es prácticamente la misma para PB y PA, despreciando el tiempo de nucleación, se hipotetiza que el vacío durante el recocido tendría influencia sobre la etapa de nucleación y no sobre la etapa de crecimiento del grano. Los posibles efectos retardantes del oxígeno se descartaron en función de resultados obtenidos en otros trabajos, mientras que el mecanismo mediante el cual se favorece la cristalización podría atribuirse a la efusión del H. Esta conclusión está sostenida por la evidencia observada de una mayor densidad de núcleos que conduce a un menor tamaño de grano final. Sin embargo, en trabajos de Beyer *et al.* se concluye que la efusión del H no debería ser afectada por la presión externa, ya que está controlada por la difusión de las especies atómicas dentro del a-Si:H. Sin embargo, a partir de resultados preliminares se ha encontrado una diferencia sistemática en la entropía en exceso favorable a la cristalización

bajo vacío. Estas hipótesis aún deben ser comprobadas y, por lo tanto, se continúa actualmente con los experimentos y con la investigación de este método para lograr una mejor comprensión del fenómeno. Dado que no se han encontrado en la literatura trabajos sobre el efecto de la presión sobre la cristalización por NIC de películas de a-Si:H, estos resultados aportan información novedosa y abren nuevos campos de investigación.

Capítulo 8

Simulaciones de la cristalización de a-Si:H por NIC

Sobre la base de la teoría clásica de cristalización (KJMA), descrita en el Apéndice A, se realizaron simulaciones simples para dilucidar si el mecanismo de la cristalización por NIC, o al menos algunas de sus características, puede describirse a partir de esta teoría. Si bien en la literatura existen trabajos en los que se aplican ciertos aspectos de la misma al proceso MILC [127], no se ha encontrado un análisis específico del proceso NIC propiamente dicho desde el punto de vista de la teoría KJMA. Sin embargo, en algunos trabajos se han desarrollado otros modelos matemáticos que describen fenomenológicamente el proceso MILC [69].

8.1. Consideraciones generales

En general, un proceso de transformación en fase sólida puede ser descrito por la *ecuación de Avrami* (ecuación A.10 del Apéndice A)

$$X_c(t) = 1 - \exp(-kt^n), \quad (8.1)$$

que también puede escribirse convenientemente

$$\ln[-\ln(1 - X_c(t))] = \ln k + n \ln t, \quad (8.2)$$

donde $X_c(t)$ es la fracción cristalizada al tiempo t , y n y k son parámetros que caracterizan el proceso de nucleación y crecimiento. En particular, n se denomina *exponente de Avrami* y se utiliza como indicador de los mecanismos mediante los cuales se lleva a cabo la cristalización. Por su lado, el parámetro k es un factor que depende principalmente de la temperatura de recocido, la tasa de nucleación y la velocidad de crecimiento como puede verse en detalle en el Apéndice A.

Para la descripción del proceso de cristalización en base a la ecuación de Avrami se suponen dos condiciones: (i) que la tasa de nucleación es cero (la cristalización ocurre debido al crecimiento de núcleos preexistentes) o bien es constante y (ii) que la velocidad de crecimiento es constante e isotrópica [133]. Suponiendo un proceso isotérmico de cristalización, como los llevados a cabo en este trabajo, el gráfico del lado izquierdo de la ecuación 8.2 en función del $\ln t$ debería resultar en una línea recta cuya pendiente es n . En la Fig. 8.1 se puede ver esta linealidad, a partir de valores de $X_c(t)$ simulados con los parámetros $n = 2,8$ y $k = 5 \times 10^{-4}$ y linealizados según la ecuación 8.2. Sin embargo, en muchos casos se observan comportamientos anómalos en

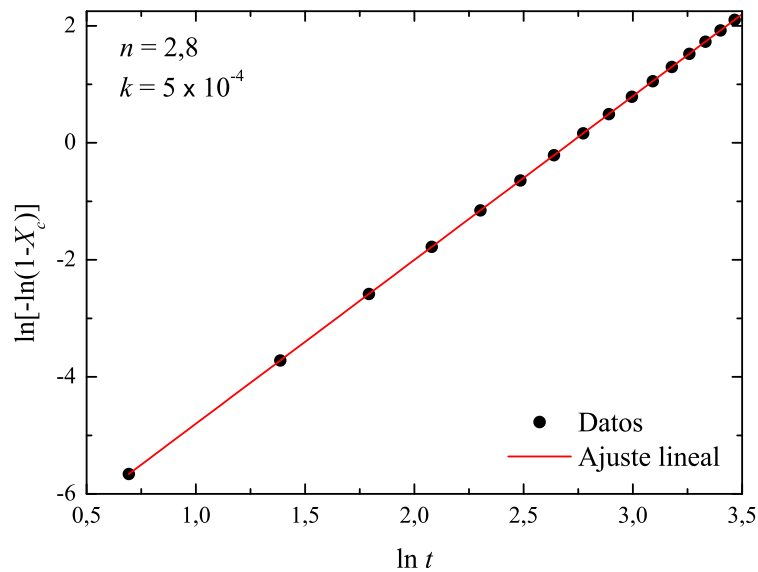


Figura 8.1: Comportamiento lineal de la cantidad $\ln[-\ln(1-X_c)]$ en función del $\ln t$. Los puntos corresponden a una curva de $X_c(t)$ simulada con $n = 2,8$ y $k = 5 \times 10^{-4}$. La línea roja corresponde al ajuste lineal de los puntos.

la cristalización que aparecen debido a variaciones en el exponente de Avrami a medida que se incrementa la fracción cristalizada. Estas variaciones pueden ser causadas por diversos factores, como la existencia de diferentes procesos controlando la cristalización, una tasa de nucleación dependiente del tiempo, el efecto de colisión entre granos, que es particularmente importante en las etapas finales del proceso de cristalización, entre otros.

En lo que sigue a continuación se busca caracterizar, dentro del contexto de la teoría KJMA, el proceso de cristalización por NIC a partir de la comparación del resultado obtenido de simulaciones sencillas con lo que se observa en las imágenes de MO de las películas reales cristalizadas.

Para proceder con las simulaciones se eligió una imagen de MO de una de las muestras cristalizadas por NIC a presión atmosférica del Capítulo 7 (Fig. 7.1), que tiene un espesor $s = 350$ nm. La elección de esta película se basó en ciertas particularidades, a saber:

- se encuentra en un estado intermedio de cristalización luego de recocerse durante 24 h a 580 °C
- posee un gran tamaño de grano de alrededor de 100 μm , mucho mayor al espesor de la película, lo cual permite suponer que el crecimiento de los granos es esencialmente bidimensional ($d = 2$)
- la distribución de tamaños de grano es homogénea (ver inserto izquierdo de la Fig. 7.1)
- la forma de los granos es bien circular y pueden determinarse con bastante precisión los centros de nucleación de los mismos
- los núcleos pueden considerarse como preexistentes, lo cual determina la tasa de nucleación: $I \propto \Theta(t - \tau)$ si todos los núcleos comienzan a crecer al mismo tiempo o $I \propto \exp(-\nu t)$ si los mismos se agotan a medida que transcurre el tiempo
- la homogeneidad en el tamaño de grano, D , y el tiempo de recocido, t , permiten estimar la velocidad media de crecimiento de los granos como $\Gamma = D/t$. Cabe notar que esta velocidad corresponde al aumento del diámetro. Por lo tanto si se considera el radio, la velocidad de crecimiento será $\Gamma/2$

El proceso térmico para la cristalización consistió en una etapa de deshidrogenación a 420 °C y una etapa de cristalización a 580 °C por 24 h. Como ya se vio en el Capítulo 7, luego de este tiempo de recocido la fracción cristalizada de la película, calculada a partir de la Fig. 7.1, fue de sólo 71 %. El tamaño de grano medio transitorio $D = (99,1 \pm 8,7)$ μm fue alcanzado a una velocidad de crecimiento media $\Gamma = (4,12 \pm 0,59)$ $\mu\text{m}/\text{h}$.

8.2. Simulaciones

La imagen de MO, obtenida en modo de reflexión, presentada en la Fig. 8.2 corresponde a la película elegida y se tomó como base para las simulaciones. Si bien esta imagen no es la misma que la imagen de la Fig. 7.1, se trata de otra zona de la misma película. En ella se pueden observar los granos cristalinos luego del proceso de recocido. Se determinaron las coordenadas de los centros de cada uno de ellos, que son fácilmente identificables.

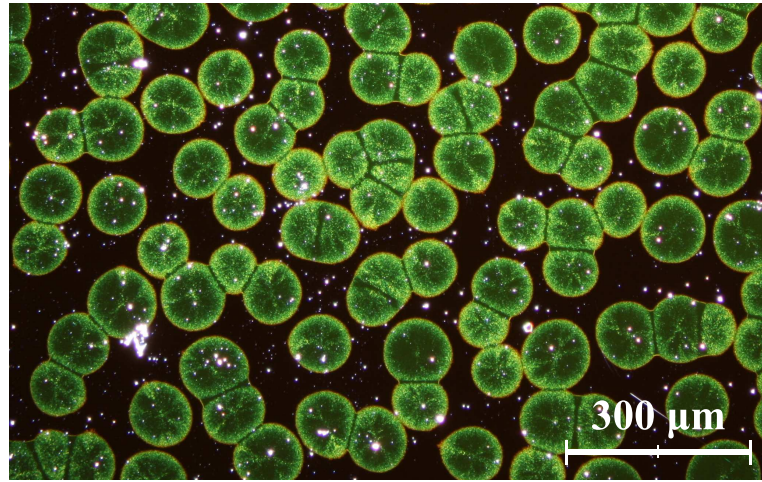


Figura 8.2: Imagen de MO en modo reflexión de la película parcialmente cristalizada luego de 24 h a 580 °C, en la cual pueden identificarse las posiciones de los núcleos que dieron lugar al crecimiento de los granos en forma de disco.

Utilizando el paquete de aplicaciones MATLAB se definió una matriz de ceros, \mathbf{M} , cuyos elementos coinciden con los píxeles (de aquí en adelante, píx) de la fotografía de la Fig. 8.2. El tamaño de la imagen, y por ende de \mathbf{M} ($m \times n$), es de $1295 \text{ píx} \times 2063 \text{ píx} = 2671585 \text{ píx}^2$ con una resolución de $1,731 \text{ píx}/\mu\text{m}$. Inicialmente, los elementos de \mathbf{M} que coinciden con las posiciones de los núcleos tomaron el valor 1 (transformado) mientras que el resto se mantuvo en el valor 0 (no transformado). La simulación consistió en realizar una iteración en el tiempo para *hacer crecer a los granos* con una determinada velocidad, Γ . Por *hacer crecer a los granos* se entiende *determinar* cuáles son los elementos de \mathbf{M} que deben pasar del valor 0 al valor 1 en cada iteración. Cada paso de tiempo se identificó con un índice, i , de tal manera que

$$t_i - t_0 = i\Delta t, \quad (8.3)$$

donde t_i es el tiempo total transcurrido hasta la i -ésima iteración, Δt es el *paso* de tiempo,

que se tomó igual a 2 h, y t_0 representa el tiempo inicial ($= 0$). Las posiciones de los núcleos se almacenaron en un vector y en cada paso de tiempo se realizó la siguiente secuencia de pasos

1. se determinó el valor del radio que deben alcanzar los granos en la i -ésima iteración,

$$r_i = \frac{\Gamma}{2} i \Delta t$$

2. se determinaron cuáles son los elementos de \mathbf{M} , alrededor de cada núcleo, que deben transformarse en la i -ésima iteración. Esto equivale a encontrar los elementos que están a una distancia menor a r_i de cada uno de los núcleos,
3. se transformaron (al valor 1) todos los elementos que satisfacen la condición anterior y que además previamente estaban en el estado no transformado (valor 0),
4. se calculó la fracción cristalizada según

$$X_c(t_i = i \Delta t) = \frac{\sum_j^m \sum_k^n M_{jk}^i}{m \times n},$$

donde M_{jk}^i es el valor (1 o 0) del elemento M_{jk} al finalizar la i -ésima iteración,

5. se guardó la imagen del estado de la transformación luego de la i -ésima iteración.

La velocidad de crecimiento, Γ , se fijó en $4,12 \mu\text{m/h}$ según el valor medio calculado anteriormente. La evolución del estado de transformación de la matriz \mathbf{M} a lo largo de la simulación puede apreciarse para diferentes tiempos en las imágenes presentadas en la Fig. 8.3.

Para analizar la efectividad de la simulación se comparó la imagen de la matriz obtenida luego de 12 iteraciones, que corresponden a un tiempo de recocido de 24 h, con la imagen de la Fig. 8.2. En la Fig. 8.4 se contrasta el estado que resultó de la simulación luego de este tiempo con el estado de la fotografía real. El resultado es bastante satisfactorio ya que la forma de los granos se condice en buena medida con la imagen real. Se puede ver que, en general, los granos en la simulación son levemente mayores, aunque algunos pocos resultan con tamaños un tanto menores. Esto se debe a la existencia de una distribución de valores para la velocidad de crecimiento, lo cual en esta primera simulación

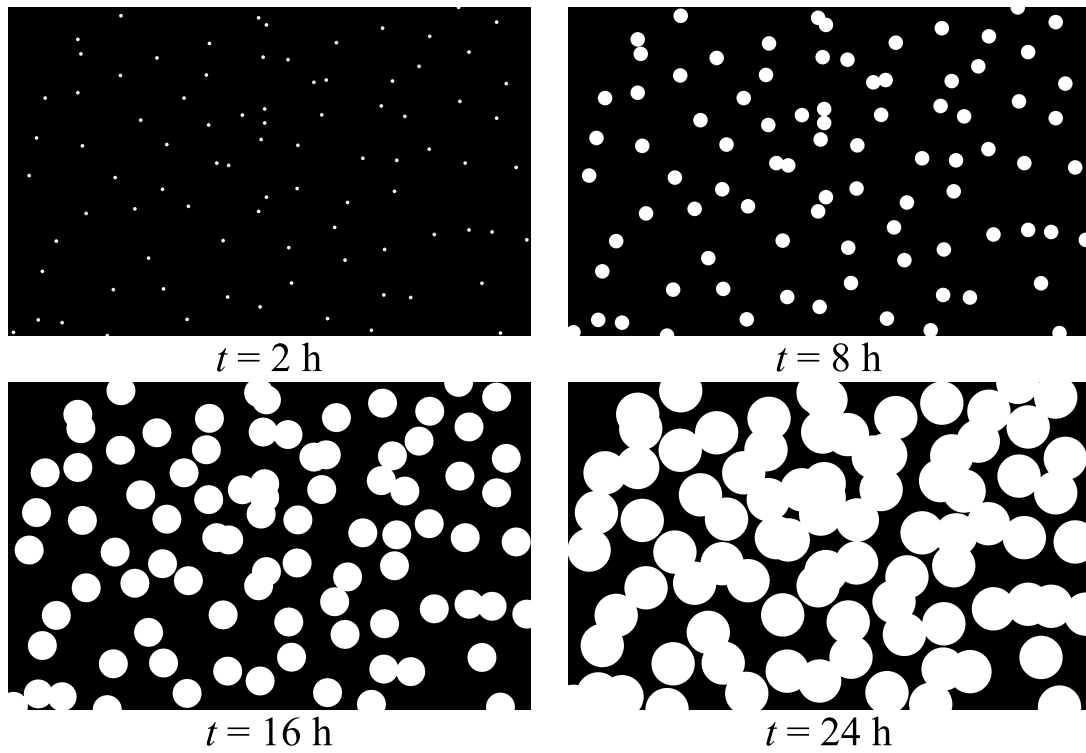


Figura 8.3: Imágenes obtenidas para diferentes pasos de la simulación, desde $t = 2 \text{ h}$ hasta $t = 24 \text{ h}$. Se puede apreciar el crecimiento de los granos con velocidad constante.

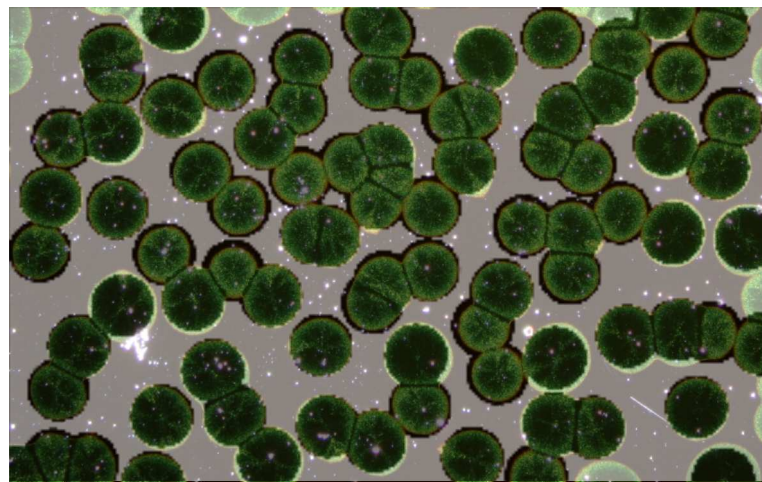


Figura 8.4: Comparación entre la imagen real de la Fig. 8.2 y la imagen de la matriz obtenida en la simulación luego de 12 iteraciones. Existe una gran similitud entre ambas.

fue despreciado. Como puede verse también, los granos cuyos centros se encuentran más allá de los bordes de la imagen real no pudieron incorporarse en la simulación, ya que es imposible determinar sus posiciones. Esto afectará en cierta medida a la precisión en el cálculo de la fracción cristalizada. La simulación se continuó hasta llegar a las 20 iteraciones, que equivalen a un tiempo de recocido total de 40 h. La fracción cristalizada en función del tiempo obtenida se presenta en el gráfico de la Fig. 8.5 (círculos).

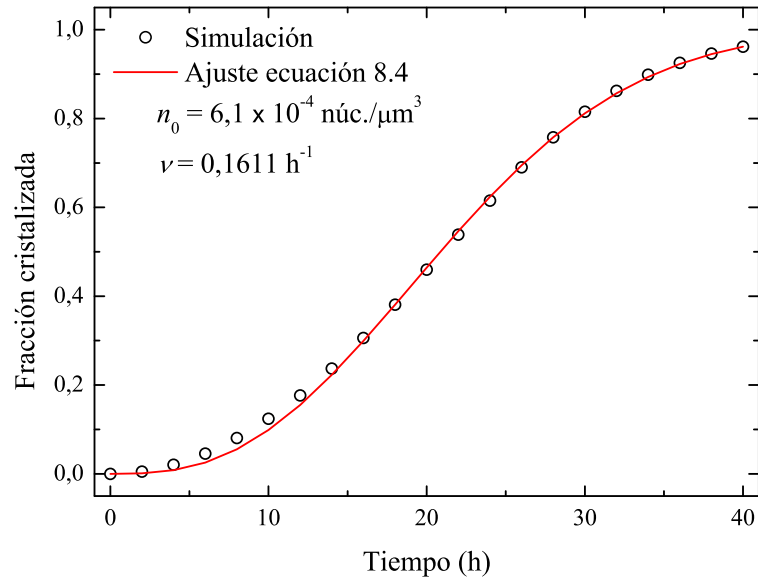


Figura 8.5: Fracción cristalizada en función del tiempo (círculos) obtenida al finalizar 20 iteraciones (\equiv 40 h de recocido) de la simulación. La línea roja es el ajuste de los datos a partir de la ecuación 8.4 que tiene en cuenta una determinada cantidad de núcleos iniciales que se agotan a medida que avanza la cristalización. La velocidad de crecimiento es la misma para todos los granos.

A partir de la teoría KJMA, y considerando en primer lugar el caso en el que existen núcleos preexistentes que se agotan a medida que avanza la cristalización, se ajustaron los datos según la ecuación A.15 del Apéndice A. Como en este caso se supone que el crecimiento de los granos se da en dos dimensiones ($d = 2$), la ecuación A.15 queda expresada

$$X_c(t) = 1 - \exp \left\{ \frac{2g\Gamma^2 n_0}{v^2} \left[\exp(-vt) - 1 + vt - \frac{v^2 t^2}{2} \right] \right\}, \quad (8.4)$$

donde el factor $g = \pi s$ tiene en cuenta la dimensión extra debida al espesor de la película, s , n_0 es la densidad de núcleos por unidad de volumen y v representa la tasa a la que se consumen los núcleos disponibles. Estos últimos dos parámetros se dejaron libres en el ajuste y sus valores optimizados resultaron $n_0 = 6,1 \times 10^{-4}$ núc./ μm^3 y $v = 0,1611 \text{ h}^{-1}$. Es interesante notar que para $t = 24 \text{ h}$ se obtiene $X_c = 62\%$ en la simulación, mientras que

realizando el cálculo a partir de la imagen de la Fig. 8.2 se obtiene un valor del 60%. Éste último difiere de aquél mencionado en el Capítulo 7 (71 %) ya que la imagen utilizada se tomó en una zona diferente de la película.

Para intentar introducir mejoras en la simulación, se permitió a los núcleos que crezcan a distintas velocidades. Esto se logró introduciendo una dispersión del tipo normal (gaussiana) en el valor de la velocidad de crecimiento. La distribución, generada en MATLAB, se centró en $4,12 \mu\text{m/h}$ y su ancho se tomó igual a la desviación estándar calculada anteriormente, $\sigma = 0,59 \mu\text{m/h}$. En la Fig. 8.6 se puede ver el histograma de la distribución de probabilidades con la cual los granos seleccionarán su velocidad de crecimiento. El máximo se sitúa para la velocidad de $4,12 \mu\text{m/h}$ y el ancho es igual a $0,59 \mu\text{m/h}$. Se permitió a cada grano, además, alterar su velocidad de crecimiento en

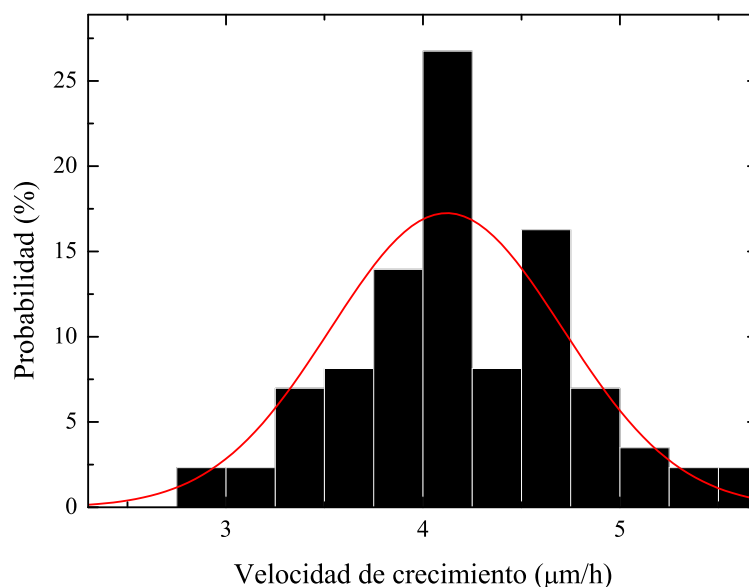


Figura 8.6: Distribución de probabilidad gaussiana para el valor de la velocidad de crecimiento, centrada en $4,12 \mu\text{m/h}$ y con un ancho de $0,59 \mu\text{m/h}$. Los valores se generaron aleatoriamente en MATLAB.

cada iteración. De esta manera, cada grano elige una nueva velocidad al comenzar un nuevo paso según la distribución de probabilidad establecida. Esto permite que la velocidad media de crecimiento de un grano se acerque a aquella en la cual se centra la distribución a medida que avanza la simulación.

El resultado obtenido se presenta en la Fig. 8.7 para diferentes tiempos. Claramente se puede ver que los granos crecen a distintas velocidades. A diferencia del caso anterior, si bien el resultado sigue siendo bastante satisfactorio, en esta simulación el tamaño de algunos granos se sobreestima demasiado y por lo tanto los valores de la fracción cristalizada resultaron sistemáticamente mayores. Esto se puede ver en la comparación

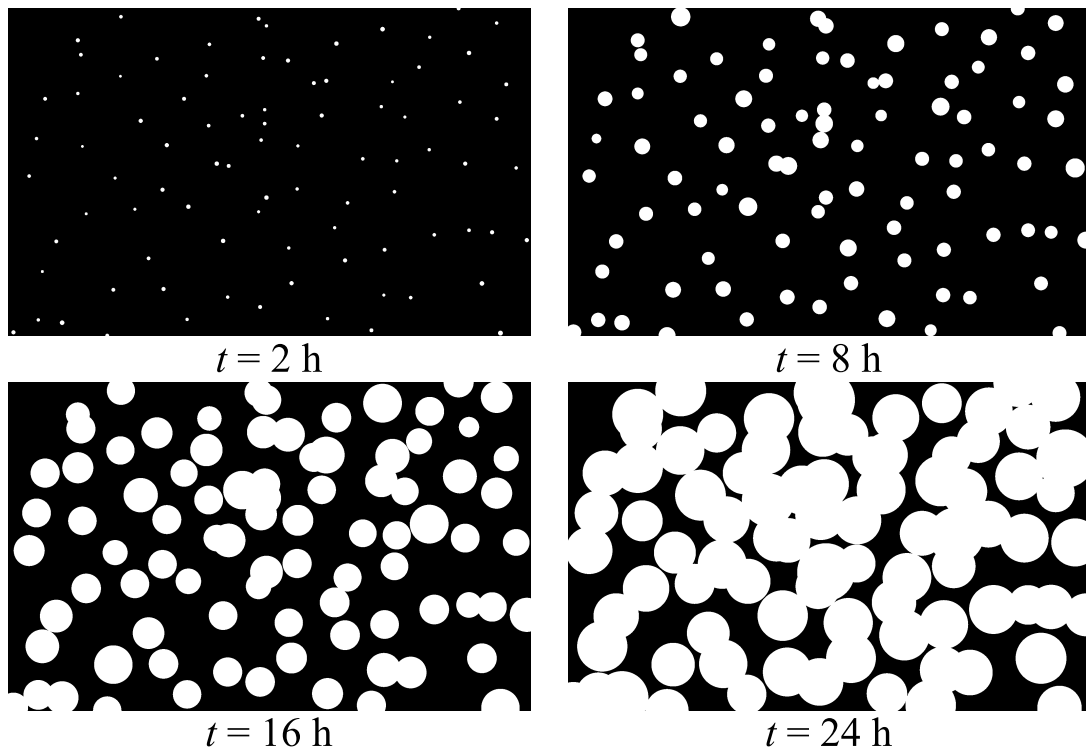


Figura 8.7: Imágenes obtenidas para diferentes pasos de la simulación, desde $t = 2 \text{ h}$ hasta $t = 24 \text{ h}$. Se puede apreciar el crecimiento de los granos con diferente velocidad.



Figura 8.8: Comparación entre la imagen real y la imagen de la matriz obtenida de la simulación luego de 12 iteraciones con velocidades de crecimiento diferentes para cada grano. Se pierde precisión en la simulación dado que para algunos granos se observa una importante sobreestimación del tamaño.

entre la imagen de la simulación y la real, presentada en la Fig. 8.8. La curva de la evolución de la fracción cristalizada con el tiempo se muestra en la Fig. 8.9, junto con el ajuste a partir de la ecuación 8.4. Los valores que resultaron para los parámetros libres fueron $n_0 = 6,5 \times 10^{-4}$ núc./ μm^3 y $\nu = 0,2044$ h $^{-1}$. Para $t = 24$ h, el valor obtenido de

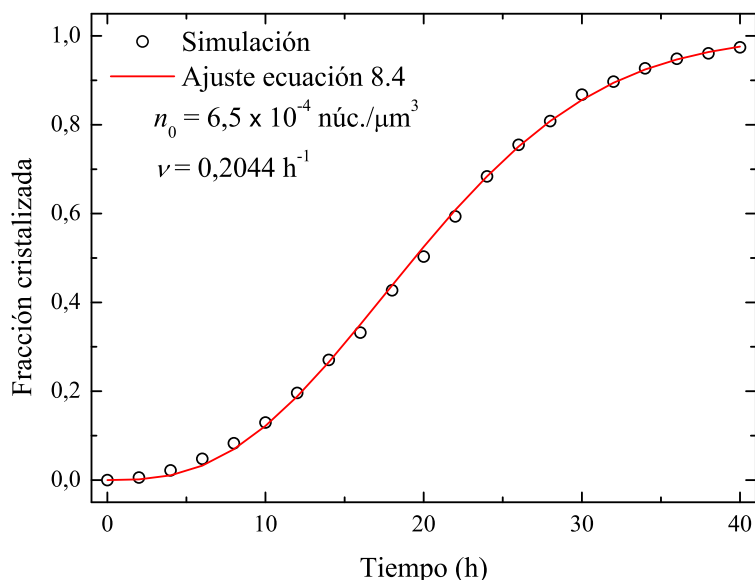


Figura 8.9: Fracción cristalizada en función del tiempo (círculos) obtenida al finalizar 20 iteraciones ($\equiv 40$ h) de la simulación. La línea roja es el ajuste de los datos a partir de la ecuación 8.4 que tiene en cuenta una determinada cantidad de núcleos iniciales que se agotan a medida que avanza la cristalización. La velocidad de crecimiento varió para cada núcleo según la distribución de probabilidades de la Fig. 8.6.

X_c es 68% que resulta todavía mayor que en el caso de velocidad de crecimiento fija. Esto es consistente con el hecho de que en la simulación se obtienen algunos tamaños de grano que son bastante mayores que los de la imagen real.

Resulta útil comparar las curvas obtenidas para las fracciones cristalizadas en función del tiempo en ambos casos (velocidad fija y velocidad variable). Las mismas se muestran en la Fig. 8.10, junto con las diferencias absolutas y porcentuales entre ellas. La curva de la diferencia absoluta (línea de puntos azul) presenta un máximo para tiempos que caen aproximadamente en la mitad de la simulación. Por otro lado, para la diferencia porcentual (línea de puntos y rayas verde) se observa una tendencia monótonamente decreciente a lo largo del tiempo. Esto último indica, lo cual resulta lógico, que la precisión de las simulaciones mejora a medida que se realiza una mayor cantidad de iteraciones.

Se llevaron a cabo también simulaciones en las cuales se disminuyó el lapso de tiempo entre iteraciones, con períodos de $\Delta t = 0,5$ h por paso. Al hacer esto los granos pueden explorar una mayor cantidad de velocidades de crecimiento, con lo cual la velocidad media de cada uno tiende más al valor $4,12$ $\mu\text{m}/\text{h}$. Sin embargo, los resultados obtenidos

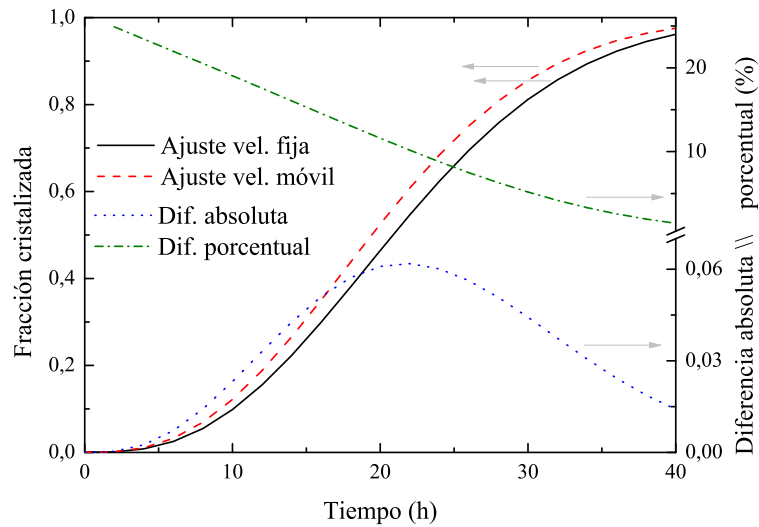


Figura 8.10: Comparación entre los ajustes de las curvas X_c vs. t simuladas para velocidad de crecimiento fija (línea sólida negra) y para velocidad de crecimiento variable (línea de rayas roja). Se grafican también las diferencias absoluta (línea de puntos azul) y porcentual (línea de puntos y rayas verde).

no mostraron cambios sustanciales. La mayor similitud entre la imagen resultante de la simulación y la imagen real se alcanzó con una velocidad de crecimiento fija e igual para todos los granos. Esto se reflejó también en el valor que resultó para la fracción cristalizada luego de un tiempo de 24 h, de 62 %, siendo prácticamente igual al de la imagen real, de 60 %.

Hasta aquí se llevó a cabo el ajuste de los resultados de las simulaciones en función de la ecuación 8.4, pero la expresión más general utilizada para caracterizar un proceso de transformación es la ecuación de Avrami 8.1 (o su forma alternativa 8.2). Por lo tanto, a partir de las fracciones cristalizadas obtenidas en las simulaciones anteriores se pueden calcular los parámetros n y k mediante los ajustes pertinentes. El exponente n resultará adimensional, mientras que las unidades del factor k deberán ser tales que el producto kt^n resulte adimensional. Por tal motivo, en lo que sigue se omite la unidad correspondiente al parámetro k .

Ajustando por cuadrados mínimos la ecuación 8.1, en el programa Origin 8, a los datos de X_c para el caso de velocidad fija se obtuvieron los resultados que se presentan en el gráfico del lado izquierdo de la Fig. 8.11. El ajuste es bueno y los parámetros encontrados son $n = 2,38 \pm 0,02$ y $k = 5,05 \times 10^{-4}$. A partir de estos valores y mediante la ecuación 8.1 se puede analizar la variación de los parámetros encontrados a medida que aumenta la

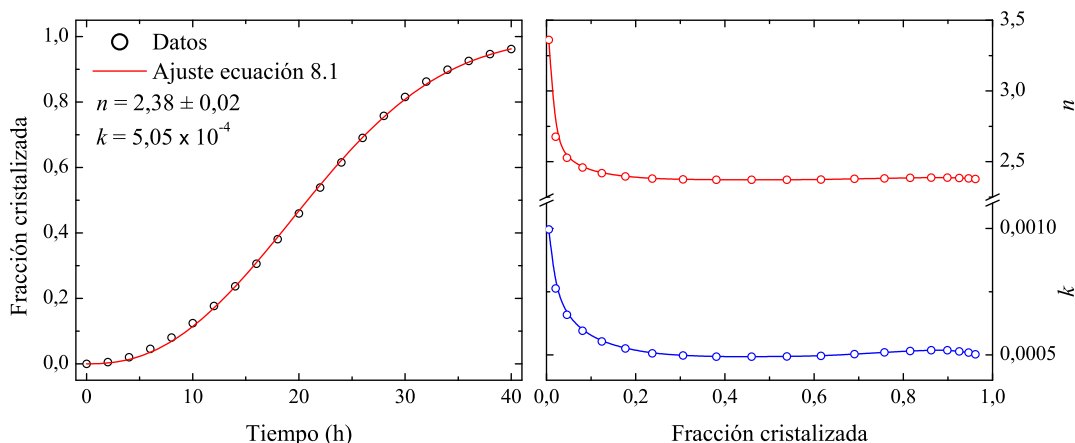


Figura 8.11: Resultados del ajuste de la ecuación 8.1 a los valores de X_c obtenidos de las simulaciones con velocidad fija. A la izquierda se puede ver la curva de ajuste y a la derecha se observa la variación de los parámetros libres, n y k , en función de X_c .

fracción cristalizada, si se los expresa en función de X_c y t , según

$$n = \frac{\ln [-(1 - X_c) - \ln k]}{\ln t} \quad (8.5)$$

$$k = -\frac{\ln(1 - X_c)}{t^n}. \quad (8.6)$$

En estas ecuaciones, para analizar el valor de n (ó k) se utiliza el valor de k (ó n) obtenido del ajuste. En el caso ideal, no debería existir ninguna variación con el aumento de X_c . Sin embargo suelen aparecer anomalías, como se dijo anteriormente, debidas a los diferentes efectos mencionados al comienzo del capítulo. En el gráfico del lado derecho de la Fig. 8.11 se puede ver la variación de los valores de los parámetros a medida que aumenta la fracción cristalizada. Si bien se observa una variación importante durante las primeras etapas del crecimiento de los granos, los valores se estabilizan rápidamente a medida que X_c aumenta. Esto indica que no existen anomalías considerables a lo largo del avance de la cristalización. Promediando los valores del parámetro n a lo largo de la curva en función de X_c (lado derecho de la Fig. 8.11) se obtiene un valor $n = 2,5 \pm 0,2$. Teniendo en cuenta la clasificación de las transformaciones en fase sólida dada en la Tabla A.1, al final del Apéndice A, se encuentra que el valor del exponente n obtenido en este caso se corresponde más cercanamente a un crecimiento caracterizado por una tasa de nucleación constante controlado por difusión. Esta clasificación no es única y, como ya se mencionó, se encuentra abierta a discusión y a diferentes interpretaciones.

Considerando ahora el caso de velocidad de crecimiento variable, se realizó el mismo procedimiento para ajustar los datos de X_c a la forma funcional de la ecuación 8.1. Los

resultados son muy similares, y se presentan en la Fig. 8.12. Los valores de los parámetros

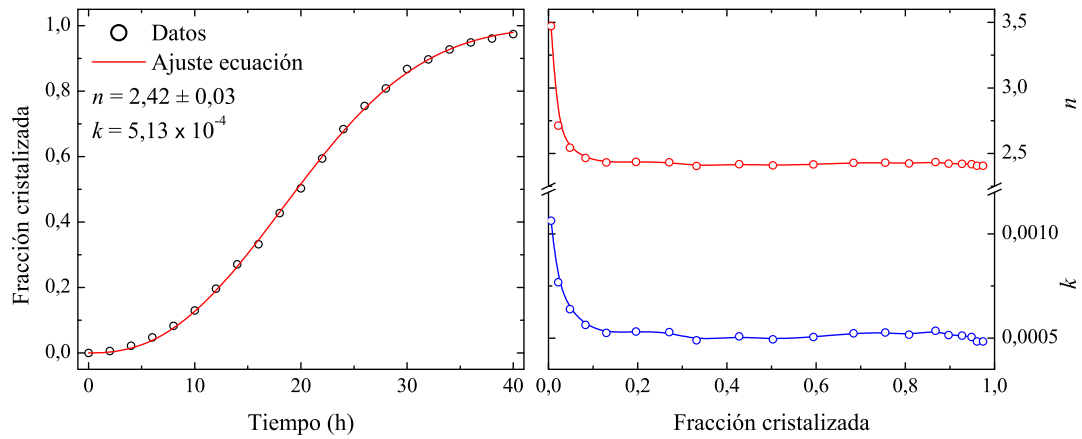


Figura 8.12: Resultados del ajuste de la ecuación 8.1 a los valores de X_c obtenidos de las simulaciones con velocidad móvil. A la izquierda se ve la curva ajustada y a la derecha la variación de los parámetros libres, n y k , en función de X_c .

de ajuste resultaron $n = 2,42 \pm 0,03$ y $k = 5,13 \times 10^{-4}$. Tanto n como k resultan iguales que en el caso de velocidad fija, dentro del rango de error obtenido. Más aun, el promedio de n a lo largo de su variación con X_c resultó de $2,5 \pm 0,2$, siendo exactamente igual que el obtenido con velocidad fija.

A los efectos de comparar los resultados y analizar la consistencia entre las simulaciones llevadas a cabo y la teoría KJMA, se realizaron también los ajustes a partir de la ecuación de Avrami linealizada 8.2. Los parámetros obtenidos difieren en cierta medida de los anteriores debido a que se está ajustando mediante una función diferente, y es precisamente ésto lo que se quiere analizar. El exponente n resultó levemente menor (un 8%) y la constante k resultó un poco mayor, aunque del mismo orden de magnitud (10^{-4}). A pesar de estas diferencias sutiles las curvas de X_c vs. t son muy similares, como puede verse en las Figs. 8.13 y 8.14 para los casos de velocidad fija y velocidad variable, respectivamente. En los gráficos de la izquierda de ambas figuras se muestra el comportamiento lineal de los datos y los ajustes realizados. Del lado derecho se comparan las curvas de X_c vs. t obtenidas con las ecuaciones 8.1 (línea sólida negra) y 8.2 (línea de rayas roja). Se grafica también la diferencia porcentual obtenida entre ambas curvas (puntos azules).

Para llevar a cabo las simulaciones de cristalización por NIC, dentro del marco de la teoría KJMA tratada en este capítulo de la tesis, se supuso la existencia de núcleos preexistentes y una tasa de nucleación muy chica (o igual a cero) a partir de que comienza el crecimiento de los núcleos. Esto es consistente con los bajos valores obtenidos para el

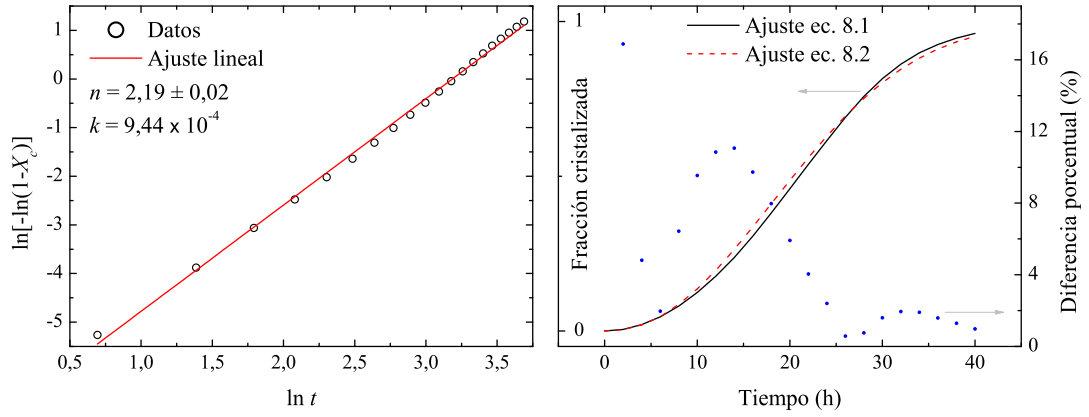


Figura 8.13: Ajuste de los datos de X_c a partir de la ecuación 8.2 linealizada en función de $\ln t$ (izquierda) en el caso de velocidad fija. Comparación entre las curvas X_c vs. t obtenidas a partir de las ecuaciones 8.1 y 8.2 (derecha) junto con la diferencia porcentual entre ellas (puntos).

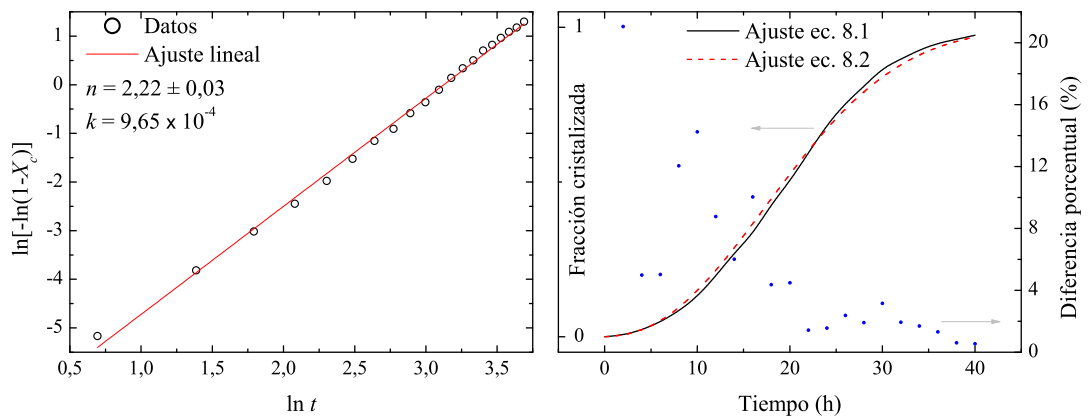


Figura 8.14: Ajuste de los datos de X_c a partir de la ecuación 8.2 linealizada en función de $\ln t$ (izquierda) en el caso de velocidad variable. Comparación entre las curvas X_c vs. t obtenidas a partir de las ecuaciones 8.1 y 8.2 (derecha) junto con la diferencia porcentual entre ellas (puntos).

parámetro k , que es el que se relaciona en proporción directa con la tasa de nucleación. Además, como se ha visto a lo largo de los Capítulos 4 al 7, el proceso de cristalización se lleva a cabo a través de la difusión de los precipitados de NiSi_2 a lo largo de la matriz amorfa, lo cual es consistente con el valor obtenido para n ($\approx 2,5$) según la clasificación dada en la Tabla A.1 del Apéndice A. Por lo tanto los resultados obtenidos de las simulaciones están en acuerdo con los resultados experimentales presentados a lo largo de esta tesis. De todas maneras, esta parte del trabajo se encuentra aún en proceso de desarrollo e investigación. Existen otras herramientas más potentes que pueden aplicarse al estudio detallado del fenómeno de la cristalización por NIC, como son por ejemplo las simulaciones de dinámica molecular. Sin embargo, la aplicación de las mismas requiere en primer lugar de la realización de análisis de primeros principios para determinar los parámetros necesarios para describir correctamente la interacción atómica entre el Si y el Ni. Esto queda como un interesante proyecto a futuro ya que no existen actualmente trabajos en la literatura que apliquen estas técnicas al estudio del proceso NIC en a-Si:H.

8.3. Conclusión

En este capítulo se aplicó la teoría clásica de cristalización (KJMA) para realizar simulaciones computacionales simples del proceso de cristalización por NIC. Según los valores de los parámetros, n y k , obtenidos a partir de los ajustes de la ecuación de Avrami, se concluye que la cristalización por NIC puede caracterizarse como una transformación del tipo de nucleación constante controlada por difusión que corresponde a $n = 2,5$ (ver Tabla A.1 del Apéndice A). Esta clasificación es amplia y general y está abierta a diferentes interpretaciones pero, a juzgar por el conocimiento actual sobre el efecto del Ni en la cristalización del a-Si:H, la misma aparece consistente con el mecanismo de difusión de los precipitados de NiSi_2 como se ha descrito a lo largo de los capítulos anteriores. Los bajos valores obtenidos de los ajustes para el parámetro k son consistentes con las dos consideraciones supuestas para las simulaciones, a saber: una distribución inicial de núcleos preexistentes y una tasa de nucleación muy baja (o cero) una vez que comienza el crecimiento de los granos. Las simulaciones se llevaron a cabo suponiendo, en primer lugar, una velocidad constante de crecimiento de los granos y, en segundo lugar, una velocidad variable según una distribución de probabilidad dada. Los resultados en ambos casos son

similares y no se aprecian diferencias considerables entre los valores obtenidos para los parámetros. Esta parte de la investigación se encuentra en sus inicios y se continuará incluyendo mejoras y utilizando otras herramientas complementarias que aporten mayor información acerca de los fenómenos involucrados en el proceso de cristalización por NIC.

Capítulo 9

Conclusión

A continuación se resumen las ideas generales sobre las cuales se desarrolló el trabajo de investigación y se describen las conclusiones alcanzadas. Las mismas han sido plasmadas en publicaciones originales en revistas internacionales y en capítulos de libro.

A lo largo del trabajo de investigación se buscó y estudió una secuencia de procesos adecuada para obtener celdas solares de pc-Si en película delgada a partir de a-Si:H depositado por PECVD. Dado que una celda solar típica homojuntura está compuesta por capas de diferentes características (principalmente dopaje y espesor), las mismas debieron ser investigadas separadamente para poder conocer su evolución desde la deposición en estado amorfo hasta su estado policristalino final.

La cantidad de parámetros y variables existentes a lo largo de la evolución de las películas, teniendo en cuenta las películas aisladas (sin formar parte de una celda), es considerable. Pueden enumerarse, según la etapa del proceso, como sigue:

- **Etapa de deposición**

- Temperatura del sustrato

- Potencia de RF

- Frecuencia de RF

- Caudal de gases

- Presión

- **Etapa de cristalización por SPC y NIC**

Tipo de sustrato
Velocidad de calentamiento
Deshidrogenación
Temperatura de cristalización
Tiempo de cristalización
Espesor
Dopaje
Cantidad de Ni
Presión

■ **Etapa de tratamiento post-cristalización**

Ni remanente
Resistencia de los contactos metálicos
Temperatura y tiempo de pasivación térmica de defectos
Tiempo de rehidrogenación

Esta lista se extiende cuando las películas se acoplan unas a otras para conformar la celda solar. Por este motivo es importante e indispensable el estudio aislado de cada una de las capas en cuestión. En el presente trabajo, la investigación se realizó en el siguiente orden

1. Cristalización de a-Si:H por SPC (Capítulo 3)
2. Cristalización de a-Si:H por NIC (Capítulo 4)
3. Cristalización epitaxial de a-Si:H (Capítulo 5)
 - sobre semilla de pc-Si tipo p^+/p^- cristalizada por NIC (Sección 5.2)
 - sobre semilla de pc-Si tipo n^+ cristalizada por NIC (Sección 5.3)
4. Dopaje externo de pc-Si por SOD (Capítulo 6)
5. Cristalización de a-Si:H por NIC bajo vacío (Capítulo 7)
6. Simulaciones de la cristalización de a-Si:H por NIC (Capítulo 8)

y los resultados más importantes se describen a continuación.

Cristalización de a-Si:H por SPC

Comúnmente, las películas de a-Si:H obtenidas por PECVD son depositadas utilizando una frecuencia estándar de RF de 13,56 MHz. Sin embargo, para lograr mayores velocidades de deposición, de tal manera de reducir los tiempos del proceso de producción, se utilizó una mayor frecuencia de excitación en el reactor, de 50 MHz. A pesar de la reducción de tiempo, la calidad del material amorfo obtenido es menor debido a que mayores frecuencias de excitación resultan en un mayor bombardeo iónico de la película en crecimiento mientras se encuentra expuesta al plasma de RF. Cuando el a-Si:H se utiliza como base para obtener pc-Si, este hecho pasa a segundo plano ya que el material sufrirá transformaciones estructurales durante el proceso, pero es necesario de todas maneras analizar la correlación existente entre la morfología del material inicial y del final para optimizar parámetros importantes como el tamaño de grano y la calidad cristalina.

Durante el proceso de SPC de las películas intrínsecas de a-Si:H, depositadas a alta velocidad (alta frecuencia de RF), se detectó un comportamiento diferente del material depositado a menores temperaturas de sustrato. Esta diferencia se apreció en el incremento de la fracción cristalina a medida que se reducía la temperatura de deposición. Se concluyó que la liberación del H presente en las muestras y el desorden estructural en el material influyen fuertemente en el proceso de cristalización. Las altas concentraciones de H dan lugar a una mayor densidad de núcleos cristalinos, que no permiten que los granos crezcan hasta tamaños considerables. Esto da como resultado un material nanocristalino con tamaños de grano en el rango de 24–28 nm.

Un resultado importante se obtuvo con respecto a la reflectancia en el UV, ya que se detectaron las primeras instancias del proceso de cristalización luego del recocido a 500 °C. Esta técnica aparece entonces como un método sensible, aun antes de que se pueda detectar cualquier cambio en la microestructura a partir de mediciones de Raman y XRD.

Estos resultados fueron publicados en la Ref. [131].

En cuanto a las propiedades de transporte eléctrico se observó una correlación entre los cambios en la energía de activación, la longitud de difusión, la conductividad y la fotoconductividad de las muestras depositadas a 250, 300 y 350 °C, y el contenido y estructura del H ligado, luego de los tratamientos térmicos a 400 y 500 °C. De la misma manera que sucede con las propiedades morfológicas, para la muestra depositada

a 200 °C esta tendencia es diferente. El comportamiento particular para las películas depositadas a la temperatura de 200 °C permite aseverar la existencia de diferencias estructurales importantes en el material. Las propiedades eléctricas resultantes, luego del proceso térmico, no son las esperadas. Esto se debe principalmente al pequeño tamaño de grano obtenido y a una presencia importante de borde de grano amorfo. Éste último controla el transporte eléctrico y, por lo tanto, es de fundamental importancia en aplicaciones fotovoltaicas. La influencia de la fase amorfa remanente sobre las propiedades de transporte puede minimizarse mediante el desarrollo de un proceso que permita el crecimiento de granos cristalinos de tamaños mayores.

Estos resultados se pueden encontrar en la Ref. [134].

Cristalización de a-Si:H por NIC

Para incrementar el tamaño de grano obtenido luego de la cristalización de películas de a-Si:H, se investigó otra técnica de cristalización inducida por metales. Se utilizó el Ni, que tiene ciertas ventajas sobre otros metales (Al, Ag, Au, etc.) que también inducen cristalización. Entre ellas se puede mencionar a la más importante, que es la pequeñísima cantidad de átomos metálicos necesarios ($< 10^{15}$ át./cm²) para fomentar la cristalización del Si. Esto reduce el problema importante de la contaminación metálica del material semiconductor. Otra característica ventajosa de esta técnica es que permite obtener granos considerablemente mayores a los obtenidos con otros metales. En el presente trabajo de tesis se llegó a obtener un tamaño de grano mayor a 500 μm (ver Fig. 2.11), lo cual no se ha encontrado reportado en ningún trabajo de la literatura sobre el tema.

Se concluyó que el agregado de Ni a películas de a-Si:H intrínsecas o levemente dopadas con B induce la cristalización con granos en forma de disco y tamaños mayores a 25 μm. Esto se obtiene aun en películas con espesores intermedios entre 0,3 y 0,5 μm, agregando nueva información a los resultados ya obtenidos por otros autores en películas más delgadas (de espesor menor a 0,1 μm). Los granos resultan fuertemente orientados en la dirección $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$, lo cual es importante para aplicación en dispositivos. La presencia de altas concentraciones de dopantes como el B o el P producen una reducción en el tamaño de grano. El P parece retardar la etapa de crecimiento del proceso de cristalización y cuando está presente en altas concentraciones se obtienen granos en forma de agujas que

crecen de manera irregular. La técnica NIC resulta entonces apropiada para la obtención de películas de pc-Si aplicables a dispositivos fotovoltaicos.

Los resultados de esta parte de la investigación fueron publicados en las Refs. [62, 128].

También se investigó la cristalización por NIC de películas mixtas en estructura p^+/p^- , de ~ 400 nm de espesor total (en proporción 80/320 nm), obteniéndose tamaños de grano del orden de los 100 μm . El objetivo de este estudio fue investigar la posibilidad de utilizar estas películas policristalinas como semillas para la cristalización epitaxial en fase sólida de películas amorfas depositadas sobre ellas, como se resume a continuación.

Estos resultados se publicaron en la Ref. [129].

Cristalización epitaxial de a-Si:H

Al haber obtenido películas delgadas (~ 400 nm) de pc-Si dopadas tipo p o en estructura p^+/p^- con tamaños de grano mayores o cercanos a los 100 μm , el paso siguiente consistió en investigar cómo avanzar para conformar una celda solar. Como alternativa posible surgió la idea de estudiar el crecimiento epitaxial de una capa de a-Si:H depositada sobre las capas pc-Si obtenidas, utilizadas como semilla. De esta manera, los granos con tamaños considerables de la película policristalina servirían de modelo para la cristalización de la capa superior amorfa. La estructura de una celda simple es $p^+/p^-/n^+$, donde la capa p^- debe tener alrededor de 1 μm para permitir una buena absorción de luz. Por lo tanto se procedió a analizar, en primer lugar, la cristalización epitaxial de una capa amorfa tipo p^- para completar el espesor necesario de la capa absorbente.

Se encontró en primer lugar que durante el recocido de esta capa adicional tipo p^- , depositada sobre la estructura p^+/p^- policristalina, el crecimiento no se dio epitaxialmente. La razón de esto es que el Ni remanente en los bordes de grano de la capa semilla sigue estando activo e induce cristalización en la capa amorfa superior. De todas maneras se pueden obtener películas completamente cristalizadas con tamaños de grano mayores a 80 μm . Para lograr una cristalización epitaxial a partir de una capa semilla obtenida por NIC, es necesario remover el Ni remanente de los bordes de grano antes de la deposición

de la película amorfa a cristalizar. Este proceso ayuda además a reducir la contaminación de Ni que pueda llegar a influir negativamente en las propiedades de transporte de estas películas. Esto puede llevarse a cabo mediante procesos de limpieza química con soluciones como la denominada Secco, utilizada en este trabajo.

Estos resultados se publicaron en las Refs. [129, 135].

Más allá del método de la capa semilla tipo p^+/p^- , se investigó de forma análoga la cristalización epitaxial sobre una capa semilla policristalina tipo n^+ . Dado que, según los resultados anteriores, el P inhibe fuertemente la cristalización del a-Si:H, se buscó cristalizar una capa intrínseca delgada (~ 400 nm) con gran tamaño de grano y luego doparla externamente con P para darle el carácter n^+ . Para esto se cristalizaron películas intrínsecas de a-Si:H mediante NIC y se doparon mediante el método SOD, con solución fosfórica Filmtronics P509. De esta manera se obtuvieron las semillas policristalinas adecuadas, luego de lo cual se depositó sobre ellas una capa p^- amorfa para estudiar su cristalización epitaxial. Este método, que se encuentra aún bajo investigación, permitiría obtener celdas solares con la capa n^+ sobre el vidrio, cumpliendo éste último la doble función de sustento y de protección frontal de la celda.

Estos resultados han sido publicados en las Refs. [136, 137, 138].

Dopaje externo de películas intrínsecas pc-Si por SOD

En cuanto a los resultados obtenidos con el dopaje externo de las películas de pc-Si intrínsecas, se han logrado muy buenas conductividades y movilidades. El proceso térmico para alcanzar la difusión del P es llevado a cabo en horno convencional, durante períodos de tiempo de algunas pocas horas. El método de recocido rápido en horno RTA resulta más conveniente ya que se reduce tanto el tiempo total de recocido como el tiempo durante el cual las películas se someten a alta temperatura. Esto se debe a que en los hornos RTA la temperatura puede elevarse y reducirse muy rápidamente, a velocidades cercanas a los 20°C/s , lo que permite realizar ciclados entre altas temperaturas (por encima del punto de ablandamiento del sustrato de vidrio) y bajas temperaturas (muy por debajo del punto de ablandamiento) en período cortos de tiempo. Así se aumenta la difusión del P mientras se reduce el tiempo de recocido. Esta técnica está aún bajo investigación.

Si bien se han realizado pruebas y mediciones del desempeño de las celdas obtenidas a partir de los métodos estudiados (en particular en el Capítulo 5), todavía es necesario optimizar parámetros a lo largo del proceso de fabricación de las mismas para mejorar los resultados. Tanto los resultados de cristalización epitaxial sobre las capas semillas tipo p^+/p^- y n^+ como aquellos obtenidos del dopaje externo tipo n^+ indican que el procedimiento es viable. Además, como ya ha sido mencionado a lo largo del trabajo, las celdas solares basadas en pc-Si con tamaños de grano por encima de $70\ \mu\text{m}$ podrían alcanzar eficiencias de conversión del orden del 15%. Ésto último impulsa fuertemente a las investigaciones llevadas a cabo en la presente tesis.

Cristalización de a-Si:H por NIC bajo vacío

Para complementar los estudios realizados sobre el método NIC se investigó el proceso de cristalización de películas de a-Si:H bajo vacío.

Se encontró que la cristalización de a-Si:H mediante NIC en horno convencional se ve favorecida a presiones cercanas o por debajo de 10^{-6} Torr en cuanto a la reducción del tiempo necesario para alcanzar la cristalización completa de las películas. En comparación con la cristalización a presión atmosférica en atmósfera inerte, se obtiene un tamaño de grano reducido pero de igual manera relativamente grande, de unos $30\ \mu\text{m}$ en promedio. A partir de ciertas evidencias se concluye que la presión durante el recocido parece afectar a la etapa de incubación/nucleación y no a la etapa de crecimiento del grano. El mecanismo mediante el cual se produce esta mayor velocidad de cristalización es todavía incierto. Actualmente se continúa investigando y realizando experimentos para lograr una mejor comprensión de este fenómeno.

Los resultados de estas últimas investigaciones están en proceso de publicación.

Simulaciones de la cristalización de a-Si:H por NIC

En base a la teoría clásica de cristalización (KJMA), descrita en el Apéndice A, se buscó simular el proceso NIC para caracterizar la transformación en fase sólida subyacente. Para esto se eligió una imagen de MO de una película de $350\ \text{nm}$ de espesor, recocida durante 24 h a $580\ ^\circ\text{C}$. Luego de este tiempo la muestra se encuentra en un estado

intermedio de cristalización, con una fracción cristalizada de alrededor del 60% según la imagen utilizada. A partir de la misma se determinaron las posiciones de los núcleos que dieron lugar a los granos observados. Estas posiciones fueron introducidas en la simulación para, luego de cierta cantidad de iteraciones del cálculo de la evolución, contrastar el resultado obtenido de la simulación con el estado real de cristalización de la película. El estudio de la evolución se realizó a través de la fracción cristalizada, X_c , y su dependencia con el tiempo.

Si bien la clasificación utilizada generalmente para interpretar los parámetros involucrados en la teoría es amplia y general, se encontró un valor para el exponente de Avrami, $n \approx 2,5$, que está en concordancia con el conocimiento actual sobre el mecanismo de la cristalización del a-Si:H inducida por Ni. Según esta clasificación, dada en la Tabla A.1 del Apéndice A, el valor obtenido se corresponde con una transformación que progresa con una tasa de nucleación constante y que está controlado por difusión. Como se vio en los capítulos dedicados al estudio de la cristalización por NIC, el crecimiento de los granos avanza a medida que difunden los precipitados de NiSi_2 por la matriz amorfa. Por lo tanto, como primer resultado se obtuvo un exponente de Avrami consistente. Por otro lado, una de las hipótesis de base para proceder con las simulaciones fue la presencia de núcleos preexistentes, descartando la posibilidad de que exista nucleación en otros puntos de la zona estudiada a medida que transcurre el tiempo. Esto último, por su parte, también es consistente con el pequeño valor obtenido ($\approx 10^{-4}$) para el parámetro, k , que está relacionado con la tasa de nucleación.

Se estudiaron dos situaciones diferentes. En la primera de ellas la velocidad de crecimiento se mantuvo constante para todos los granos. Se calculó el valor de la velocidad a partir del diámetro medio de los granos, obtenido de mediciones realizadas en imágenes de MO, y teniendo en cuenta el tiempo de recocido, de 24 h. Se obtuvo así un valor de $(4,12 \pm 0,59) \mu\text{m/h}$. En segundo lugar se realizaron simulaciones con velocidad variable, permitiendo a cada uno de los granos seleccionar una velocidad, según una distribución de probabilidad dada. A su vez, en cada iteración se permitió a los granos modificar su velocidad de crecimiento. Los resultados en ambos casos fueron similares, aunque la imagen obtenida luego de 12 iteraciones de la simulación con velocidad fija fue más parecida a la imagen real que la simulación con velocidad variable. A pesar de esto, no se apreciaron diferencias considerables entre los valores obtenidos para los parámetros.

Esta parte de la investigación se encuentra actualmente en desarrollo y representa un aporte importante que abre proyectos a futuro, ya que no existen actualmente trabajos en la literatura que apliquen estas técnicas al estudio del proceso NIC en a-Si:H.

Apéndices

Apéndice A

Teoría clásica de cristalización

Toda transformación de fase en un material involucra de alguna manera una reorganización de su estructura atómica, para la cual es necesaria una *fuerza motriz* (en inglés, *driving force*). La fuerza motriz actuante puede tener diversos orígenes. En particular, ciertas variables intensivas como la temperatura, la presión o la tensión interna tienen la capacidad de proveer energía a un sistema, actuando como fuerzas motrices, de manera tal que un determinado sistema pueda sufrir transformaciones de fase. En cualquier transformación existe una diferencia entre la *energía libre* (generalmente de Gibbs) del estado inicial y la del estado final. La manera en que la transformación se lleva a cabo depende fuertemente del efecto que producen pequeñas fluctuaciones en la condición inicial, es decir que depende de si dichas fluctuaciones aumentan o disminuyen la energía libre del sistema. En cuanto al problema de la estabilidad de un sistema, Gibbs distinguió dos clases diferentes de fluctuaciones. La primera clase se caracteriza por reordenamientos atómicos importantes en volúmenes pequeños y localizados, mientras que en la segunda clase predominan reordenamientos sutiles pero producidos en volúmenes extendidos. Esta diferenciación da lugar a la clasificación de las transformaciones en *heterogéneas* u *homogéneas*, respectivamente. La primera de ellas es el tipo de transformación que se da en la gran mayoría de los casos, en la cual se puede distinguir entre regiones transformadas y no transformadas a nivel microscópico en cualquier estado intermedio del proceso.

La descripción que sigue a continuación se centrará en las transformaciones heterogéneas del tipo denominado de *nucleación y crecimiento*, siendo sus características principales las siguientes [139]:

1. **Dependencia con el tiempo.** A cualquier temperatura, el grado de la transformación se incrementa con el tiempo hasta que se logre un estado de mínima energía libre. Por supuesto que en ciertos casos (bajas temperaturas) los cambios serán tan lentos que no podrán observarse cambios en ningún período de tiempo prácticamente observable.
2. **Dependencia con la temperatura.** La transformación se completará si se espera un tiempo suficiente. El grado de la transformación no dependerá de la temperatura. La velocidad de la transformación sí depende fuertemente de la temperatura y, generalmente, se puede encontrar una temperatura por debajo de la cual los cambios se dan a velocidades despreciables.
3. **Irreversibilidad de la transformación.** Debido a que los átomos se mueven independientemente, no existe correlación termodinámica entre las posiciones iniciales y finales de los mismos cuando se retransforma el sistema al estado original.
4. **Efecto de las deformaciones plásticas.** La nucleación generalmente se ve aumentada en regiones deformadas plásticamente de la red atómica. La difusión atómica también se incrementa en regiones del material donde existe deformación.
5. **Composición, volumen atómico y forma de la nueva fase.** La composición y el volumen atómico del producto de la transformación no necesariamente estarán relacionados con los de la fase original. En el caso de transformaciones que no involucren cambios de fase termodinámicos, no habrá cambio en la composición. Por su parte, la forma de las partículas de la nueva fase varía considerablemente cuando la transformación no ha sido completada.
6. **Relaciones en la orientación.** En algunos casos de transformaciones de nucleación y crecimiento en fase sólida, no existe relación entre las orientaciones de las redes atómicas de ambas fases. Sin embargo, en ciertas situaciones como el crecimiento de precipitados a partir de soluciones sólidas o a partir de reacciones eutécticas se encuentran relaciones de orientación entre la fase original y la final.

A.1. Transformaciones isotérmicas

La teoría que describe la fenomenología cinética de las transformaciones de fase a temperatura constante fue desarrollada inicialmente por Kolmogorov [140] para describir la recristalización de metales. Al mismo tiempo, pero independientemente, Johnson y Mehl [141] basaron su descripción en los fenómenos de solidificación a partir de procesos de nucleación y crecimiento. A partir de 1939, Avrami [142, 143, 144] fue el encargado de difundir ampliamente esta teoría que actualmente se aplica a una gran variedad de fenómenos de transformaciones de fase. Por este motivo, la teoría en cuestión se denomina KJMA (de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami).

Para derivar las ecuaciones se supone una tasa de nucleación por unidad de volumen, I , y que en el instante $t = \tau$ el volumen de la fase inicial es V^α . Al transcurrir un tiempo $d\tau$ una cantidad

$$IV^\alpha d\tau \quad (\text{A.1})$$

de núcleos de la fase β alcanzan un tamaño crítico mínimo. Si se toma una velocidad de crecimiento constante e isotrópica, Γ , en un espacio de dimensión d se puede expresar el volumen de una región de la fase β al tiempo τ , $v(\tau)$, mediante la expresión

$$v(\tau) = \begin{cases} g [\Gamma(t - \tau)]^d & \text{si } t > \tau \\ 0 & \text{si } t < \tau \end{cases}, \quad (\text{A.2})$$

donde g es un factor de forma que depende de la dimensión d en consideración. Por ejemplo $g = 4/3\pi$ si $d = 3$, o $g = \pi s$ si $d = 2$, donde s es el espesor de la película. Teniendo en cuenta las ecuaciones A.1 y A.2 y que además el aumento en el tiempo del volumen de la fase β es

$$dV^\beta = v(\tau)IV^\alpha d\tau, \quad (\text{A.3})$$

se obtiene un volumen total de la fase β dado por

$$V^\beta(t) = gV^\alpha \int_{\tau=0}^t I\Gamma^d(t - \tau)^d d\tau. \quad (\text{A.4})$$

Para la deducción de la ecuación A.4 no se tuvo en cuenta la posible interferencia del crecimiento entre granos vecinos ni la disminución del volumen disponible para la nucleación, V^α , lo cual se cumple sólo para la primera etapa del crecimiento en la cual $V^\beta \ll V^\alpha$ o, equivalentemente, $V^\alpha \approx V$ donde V es el volumen total del sistema. Suponiendo ahora que la tasa de nucleación y la velocidad de crecimiento son constantes en el tiempo, se llega a

$$X_c(t) = \frac{gI\Gamma^d t^{d+1}}{d+1}, \quad (\text{A.5})$$

donde $X_c = V^\beta/V$ es la fracción cristalizada. Hasta aquí se puede ver que el crecimiento de la fase β en los instantes iniciales del proceso se da a una velocidad elevada, siendo proporcional a t^{d+1} .

Para incluir el efecto de la colisión entre núcleos vecinos en crecimiento, Avrami introdujo el concepto de *núcleos fantasma*, que lo llevó a considerar un *volumen extendido* de material transformado a la fase β . Los núcleos fantasma son núcleos que podrían haberse iniciado en la región ya transformada si ésta no hubiera sido todavía transformada, cuya cantidad está dada de manera análoga a la ecuación A.1 por $IV^\beta d\tau$. El cambio en el volumen de la fase β y el volumen extendido quedan entonces definidos como

$$\begin{aligned} dV_e^\beta &= v(\tau)I (V^\alpha + V^\beta) d\tau \\ V^\beta(t) &= gV \int_{\tau=0}^t I\Gamma^d (t-\tau)^d d\tau, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

donde ahora obviamente $V = V^\alpha + V^\beta$.

El volumen extendido representa entonces un volumen virtual, mayor al volumen real transformado, V^β , que cuenta núcleos que se iniciaron en regiones ya transformadas del material. Más allá de esto, todavía en ningún momento se tuvo en cuenta la interferencia entre el crecimiento de granos vecinos. La introducción de este volumen extendido es necesaria debido a la naturaleza *estocástica* del proceso de nucleación. Para encontrar su relación con el volumen real transformado se puede hacer el siguiente análisis. Considerando una región de la cual sólo una fracción $(1 - V^\beta/V)$ permanece sin transformarse al tiempo t , al cabo de un lapso de tiempo $d\tau$ el volumen extendido aumentará en dV_e^β mientras que el volumen real lo hará en dV^β . Sin embargo, sólo esa

fracción $(1 - V^\beta/V)$ del cambio del volumen extendido, dV_e^β , contribuirá al aumento del volumen real, dV^β . Matemáticamente, esto se expresa

$$dV^\beta = \left(1 - \frac{V^\beta}{V}\right) dV_e^\beta, \quad (\text{A.7})$$

que luego de una integración simple resulta en

$$V_e^\beta = -V \ln \left(1 - \frac{V^\beta}{V}\right). \quad (\text{A.8})$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación A.6 y escribiendo en términos de la fracción cristalizada, $X_c = V^\beta/V$, se llega a

$$-\ln [1 - X_c(t)] = g\Gamma^d \int_{\tau=0}^t I(t-\tau)^d d\tau, \quad (\text{A.9})$$

y asumiendo otra vez $I = \text{cte.}$ se obtiene finalmente

$$X_c(t) = 1 - \exp \left(-\frac{gI\Gamma^d t^{d+1}}{d+1} \right). \quad (\text{A.10})$$

En la Fig. A.1 se puede ver el tipo de curvas que se obtiene a partir de esta ecuación. Es

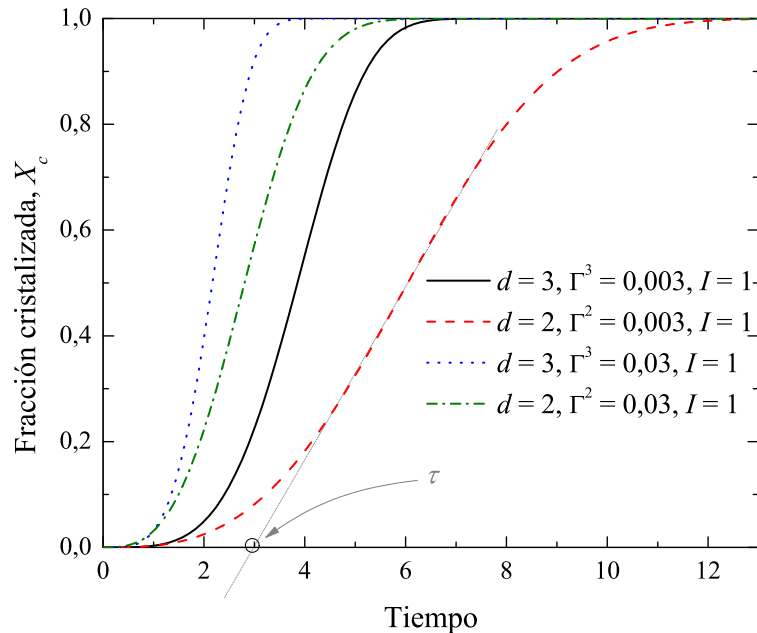


Figura A.1: Curvas obtenidas a partir de la ecuación A.10. Se tomó una tasa de nucleación unitaria, $I = 1$, y se varió tanto la velocidad de crecimiento como la dimensión del sistema. Los parámetros se toman como adimensionales, siendo el objetivo del gráfico mostrar cómo varía el comportamiento para diferentes valores. En rigor, la unidad que corresponde a I es $1/(\text{longitud}^d \times \text{tiempo})$, para Γ es longitud/tiempo y para t es tiempo. Se toma generalmente al tiempo de nucleación, τ , como el cruce con el eje de tiempos de la extrapolación de la porción lineal de la curva.

interesante notar que la ecuación A.5 equivale al primer término de la expansión de la ecuación A.10 cuando $t \sim 0$, dada por

$$X_c(t) = \frac{gI\Gamma^d t^{d+1}}{d+1} - \frac{1}{2} \left(\frac{gI\Gamma^d t^{d+1}}{d+1} \right)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{gI\Gamma^d t^{d+1}}{d+1} \right)^3 - \dots \quad (\text{A.11})$$

Otro caso interesante a considerar es aquél en el que la nucleación ocurre en sitios predeterminados que se agotan a medida que transcurre el tiempo y avanza la transformación. Sea n_0 la cantidad de sitios de nucleación por unidad de volumen, la cantidad de sitios de nucleación al tiempo t será

$$n(t) = n_0 \exp(-\nu t), \quad (\text{A.12})$$

donde ν representa la frecuencia a la cual se consumen los núcleos. La tasa de nucleación será entonces

$$\begin{aligned} I(t) &= -\frac{dn(t)}{dt} \\ &= n_0 \nu \exp(-\nu t). \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Reemplazando esta expresión en la ecuación A.9 se obtiene

$$-\ln [1 - X_c(t)] = g\Gamma^d n_0 \nu \int_{\tau=0}^t \exp(-\nu \tau) (t - \tau)^d d\tau, \quad (\text{A.14})$$

que se puede integrar por partes. Integrando y reordenando términos se llega a

$$X_c(t) = 1 - \exp \left\{ \frac{g\Gamma^d n_0 d!}{(-1)^d \nu^d} \left[\exp(-\nu t) - 1 + \nu t - \frac{\nu^2 t^2}{2} + \dots + (-1)^{d+1} \frac{\nu^d t^d}{d!} \right] \right\}, \quad (\text{A.15})$$

donde hay que recordar que a lo sumo $d = 3$, y que además el factor de forma, g , para cada d es

$$g = \begin{cases} \pi r^2 & \text{si } d = 1 \\ \pi s & \text{si } d = 2 \\ 4\pi/3 & \text{si } d = 3 \end{cases}, \quad (\text{A.16})$$

siendo s el espesor de la película para $d = 2$ y r el radio de un hilo para $d = 1$.

En forma general, la ecuación A.10 se puede escribir convenientemente para ajustar datos experimentales como

$$X_c = 1 - \exp(-kt^n), \quad (\text{A.17})$$

o bien

$$\ln[-\ln(1 - X_c)] = \ln k + n \ln t, \quad (\text{A.18})$$

donde n y k caracterizan el proceso de nucleación y crecimiento. Esta forma es útil ya que no se necesita conocer explícitamente la tasa de nucleación, I , ni la velocidad de crecimiento, Γ , mientras que en todo el desarrollo anterior se impuso que I y Γ sean constantes o bien que $I \propto e^{-vt}$ y $\Gamma = \text{constante}$. A pesar de que las interpretaciones sobre los valores que resultan para n y k son variadas, generalmente se toma como parámetro la clasificación de las transformaciones según el valor de n (*exponente de Avrami*), como se puede ver en la Tabla A.1 [145]. Vale la pena aclarar que, a pesar de que de las

Tipo de transformación	Valor de n
Nucleación constante	4
Nucleación decreciente	3–4
Nucleación en bordes de grano	1
Nucleación en dislocaciones	2/3
Nucleación constante con crecimiento controlado por difusión	2,5

Tabla A.1: Caracterización de las transformaciones en función del valor del parámetro n .

ecuaciones A.10 y A.17 se deduce que $n = d + 1$, cuando se realizan los ajustes de los datos experimentales, en general, se pierde la relación existente entre el exponente n y la dimensionalidad, d , del proceso de transformación. En la gran mayoría de los casos el valor de n obtenido no guarda relación con la geometría del proceso [146], lo cual abre la posibilidad a diferentes interpretaciones.

Referencias

- [1] Enerdata. Global energy intelligence. <http://www.enerdata.net/>.
- [2] M. A. Green. *Third generation photovoltaics: Advanced solar energy conversion*. Springer Series in Photonics, 2005.
- [3] M. A. Green, Z. Jianhua, A. Wang, and S.R. Wenham. Very high efficiency silicon solar cells-science and technology. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 46:1940, 1999.
- [4] G. J. Bauhuis, P. Mulder, E. J. Haverkamp, J. C. C. M. Huijben, and J. J. Schermer. 26.1% thin-film GaAs solar cell using epitaxial lift-off. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 93:1488, 2009.
- [5] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta. Solar cell efficiency tables (version 36). *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, 18:346, 2010.
- [6] M. A. Green. Recent developments in photovoltaics. *Sol. Energy*, 76:3, 2004.
- [7] K. Ramanathan, G. Teeter, J. C. Keane, and R. Noufi. Properties of high-efficiency CuInGaSe₂ thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480:499, 2005.
- [8] P. Jackson, R. Würz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlötzer, G. Bilger, and J. H. Werner. High quality baseline for high efficiency, Cu(In_{1-x},Ga_x)Se₂ solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 15(6):507, 2007.
- [9] I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, B. E. McCandless, and R. Noufi. Characterization of 19.9%-efficient CIGS absorber. In *33rd. IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, page 1, May 2008.
- [10] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of *p-n* junction solar cells. *J. Appl. Phys.*, 32:510, 1961.
- [11] B. O'Regan and M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353:737, 1991.
- [12] M. D. Kelzenberg, S. W. Boettcher, J. A. Petykiewicz, D. B. Turner-Evans, M. C. Putnam, E. L. Warren, J. M. Spurgeon, R. M. Briggs, N. S. Lewis, and H. A. Atwater. Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications. *Nature Materials*, 9:239, 2010.
- [13] P. Würfel. *Physics of Solar Cells. From Principles to New Concepts*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [14] European Photovoltaic Industry Association. Global market outlook for photovoltaic until 2014. <http://www.epia.org/>.
- [15] A. G. Aberle. Fabrication and characterisation of crystalline silicon thin-film materials for solar cells. *Thin Solid Films*, 511/512:26, 2006.
- [16] Abound Solar. <http://www.abound.com/>.
- [17] PrimeStar Solar Incorporation. <http://www.primestar.com/>.
- [18] Arendi. <http://www.arendi.eu/>.
- [19] First Solar Incorporation. <http://www.firstsolar.com/>.
- [20] H. F. Sterling and R. C. G. Swann. Chemical vapour deposition promoted by r.f. discharge. *Solid-State Electron.*, 8:653, 1965.

- [21] R. C. Chittick, J. H. Alexander, and H. F. Sterling. The preparation and properties of amorphous silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 116:77, 1969.
- [22] D. E. Polk. Structural model for amorphous silicon and germanium. *J. Non-Cryst. Solids*, 5:365, 1971.
- [23] R. A. Street. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge University Press, New York, 1991.
- [24] C. R. Wronski, B. Von Roedern, and A. Kolodziej. Thin-film Si:H-based solar cells. *Vacuum*, 82:1145, 2008.
- [25] M. Konagai. Present status and future prospects of silicon thin-film solar cells. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50:030001, 2011.
- [26] A. K. Ghosh, C. Fishman, and T. Feng. Theory of the electrical and photovoltaic properties of polycrystalline silicon. *J. Appl. Phys.*, 51:446, 1980.
- [27] D. Van Gestel, P. Dogan, I. Gordon, H. Bender, K. Y. Lee, G. Beaucarne, S. Gall, and J. Poortmans. Investigation of intragrain defects in pc-Si layers obtained by aluminum-induced crystallization: Comparison of layers made by low and high temperature epitaxy. *Mater. Sci. Eng. B*, 159:134, 2009.
- [28] S. Gall, C. Becker, K. Y. Lee, T. Sonthheimer, and B. Rech. Growth of polycrystalline silicon on glass for thin-film solar cells. *J. Cryst. Growth*, 312:1277, 2010.
- [29] J. Meier, J. Spitznagel, U. Kroll, C. Bucher, S. Fay, T. Moriarty, and A. Shah. Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells. *Thin Solid Films*, 451/452:518, 2004.
- [30] Oerlikon Solar. <http://www.oerlikon.com/solar>.
- [31] B. Rech, T. Repmann, M. N. Van Den Donker, M. Berginski, T. Kilper, J. Hüpkes, S. Calnan, H. Stiebig, and S. Wieder. Challenges in microcrystalline silicon based solar cell technology. *Thin Solid Films*, 511/512:548, 2006.
- [32] Kaneka Corporation. <http://www.kaneka-solar.com/>.
- [33] United Solar. An energy conversion devices company. <http://www.uni-solar.com/>.
- [34] S. Reber and W. Wettling. High-temperature processing of crystalline silicon thin-film solar cells. *Appl. Phys. A*, 69:215, 1999.
- [35] R. B. Bergmann, J. Köhler, R. Dassow, C. Zaczek, and J. H. Werner. Nucleation and growth of crystalline silicon films on glass for solar cells. *Phys. Status Solidi A*, 166:587, 1998.
- [36] CSG Solar AG. <http://www.csgsolar.com/>.
- [37] M. A. Green, P. A. Basore, N. Chang, D. Clugston, R. Egan, R. Evans, D. Hogg, S. Jarnason, M. Keevers, P. Lasswell, J. O'Sullivan, U. Schubert, A. Turner, S. R. Wenham, and T. Young. Crystalline silicon on glass (CSG) thin-film solar cell modules. *Sol. Energy*, 77:857, 2004.
- [38] M. J. Keevers, T. L. Young, U. Schubert, and M. A. Green. 10% efficient CSG minimodules. In *22nd. European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, page 1783, September 2007.
- [39] N. C. Halder and T. R. Williams. Grain boundary effects in polycrystalline silicon solar cells II: Numerical calculation of the limiting parameters and maximum efficiency. *Solar Cells*, 8:225, 1983.
- [40] W. Fuhs, S. Gall, B. Rau, M. Schmidt, and J. Schneider. A novel route to a polycrystalline silicon thin-film solar cell. *Sol. Energy*, 77:961, 2004.
- [41] D. H. Neuhaus, R. Bardos, L. Feitknecht, T. Puzzer, M. J. Keevers, and A. G. Aberle. Minority carrier properties of single- and polycrystalline silicon films formed by aluminium-induced crystallisation. In *28th. IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, page 65, September 2000.
- [42] C. Y. Hou, C. C. Lin, Y. Chung, and S. Wu. Gettering of Ni from Ni-metal induced lateral crystallization polycrystalline silicon films using a gettering substrate. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45:6803, 2006.
- [43] P. I. Widenborg, A. Straub, and A. G. Aberle. Epitaxial thickening of AIC poly-Si seed layers on glass by solid phase epitaxy. *J. Cryst. Growth*, 276:19, 2005.

- [44] O. Nast, T. Puzzer, L. M. Koschier, A. B. Sproul, and S. R. Wenham. Aluminum-induced crystallization of amorphous silicon on glass substrates above and below the eutectic temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 73:3214, 1998.
- [45] S. Gall, J. Schneider, J. Klein, K. Hübener, M. Muske B. Rau, E. Conrad, I. Sieber, K. Petter, K. Lips, M. Stögger-Pollach, P. Schattschneider, and W. Fuhs. Large-grained polycrystalline silicon on glass for thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 511:7, 2006.
- [46] D. Dimova-Malinovska. Correlation between the UV-reflectance spectra and the structure of poly-Si films obtained by aluminium induced crystallization. *J. Phys.: Conf. Series*, 223:012013, 2010.
- [47] S. Zhao, Z. Meng, C. Wu, S. Xiong, M. Wong, and H. S. Kwok. Solution-based metal induced crystallized polycrystalline silicon films and thin-film transistors. *J. Mater. Sci.: Mater. El.*, 18:S117, 2007.
- [48] B. Zhang, Z. Meng, S. Zhao, M. Wong, and H. S. Kwok. Polysilicon thin film-transistors with uniform and reliable performance using solution-based metal-induced crystallization. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 54:1244, 2007.
- [49] S. W. Lee and S. K. Joo. Low temperature poly-Si thin-film transistor fabrication by metal-induced lateral crystallization. *IEEE Electron. Dev. Lett.*, 17:160, 1996.
- [50] T. Ma and M. Wong. Dopant and thickness dependence of metal-induced lateral crystallization of amorphous silicon films. *J. Appl. Phys.*, 91:1236, 2002.
- [51] M. Miyasaka, K. Makihira, T. Asano, E. Polychroniadis, and J. Stoemenos. In situ observation of nickel metal-induced lateral crystallization of amorphous silicon thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 80:944, 2002.
- [52] R. Behrisch and W. Eckstein. *Sputtering by particle bombardment*, volume 110. Springer: Topics in Applied Physics, 2007.
- [53] W. Eckstein. Sputtering yields. *Vacuum*, 82:930, 2008.
- [54] M. B. Sperling and B. Welz. *Atomic Absorption Spectrometry*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [55] R. B. Iverson and R. Reif. Recrystallization of amorphized polycrystalline silicon films on SiO₂: Temperature dependence of the crystallization parameters. *J. Appl. Phys.*, 62:1675, 1987.
- [56] T. Matsuyama, N. Nerada, T. Baba, T. Sawada, S. Tsuge, K. Wakisaka, and S. Tsuda. High-quality polycrystalline silicon thin film prepared by a solid phase crystallization method. *J. Non-Cryst. Solids*, 198/200:940, 1996.
- [57] D. Song, D. Inns, A. Straub, M. L. Terry, P. Campbell, and A. G. Aberle. Solid phase crystallized polycrystalline thin-films on glass from evaporated silicon for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 513:356, 2006.
- [58] R. Rüther, J. Livingstone, and N. Dytlewski. Large-grain polycrystalline silicon thin films obtained by low-temperature stepwise annealing of hydrogenated amorphous silicon. *Thin Solid Films*, 310:67, 1997.
- [59] J. D. Ouwers and R. E. I. Schropp. Hydrogen microstructure in hydrogenated amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 54:17759, 1996.
- [60] L. Ma, J. Wang, S. Wei, and G. Wang. Adsorption of Ni on Si(1 0 0) surface. *Vacuum*, 77:337, 2005.
- [61] H. Fujitani. First-principles study of the stability of the NiSi₂/Si(1 1 1) interface. *Phys. Rev. B*, 57:8801, 1998.
- [62] J. A. Schmidt, N. Budini, P. A. Rinaldi, R. D. Arce, and R. H. Buitrago. Large-grained oriented polycrystalline silicon thin films prepared by nickel-silicide-induced crystallization. *J. Cryst. Growth*, 311:54, 2008.
- [63] C. Hayzelden and J. L. Batstone. Silicide formation and silicide-mediated crystallization of nickel-implanted amorphous silicon thin films. *J. Appl. Phys.*, 73:8279, 1993.

- [64] A. R. Joshi, T. Krishnamohan, and K. C. Saraswat. A model for crystal growth during metal induced lateral crystallization of amorphous silicon. *J. Appl. Phys.*, 93:175, 2003.
- [65] J. Jang, S. J. Park, K. H. Kim, B. R. Cho, W. K. Kwak, and S. Y. Yoon. Polycrystalline silicon produced by Ni-silicide mediated crystallization of amorphous silicon in an electric field. *J. Appl. Phys.*, 88:3099, 2000.
- [66] K. H. Kim, A. N. Nathan, and J. Jang. Polycrystalline silicon with large disk-shaped grains by Ni-mediated crystallization of doped amorphous silicon. *J. Non-Cryst. Solids*, 354:2341, 2008.
- [67] K. H. Kim, J. H. Oh, E. H. Kim, and J. Jang. Formation and analysis of disk-shaped grains by Ni-mediated crystallization of amorphous silicon. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 22:2469, 2004.
- [68] M. Wong, Z. Jin, G. A. Bhat, P. Wong, and H. S. Kwok. Characterization of the MIC/MILC interface and its effects on the performance of MILC thin-film transistors. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 47:1061, 2000.
- [69] C. F. Cheng, V. M. C. Poon, C. W. Kok, and M. Chan. Modeling of grain growth mechanism by nickel silicide reactive grain boundary effect in metal-induced-lateral-crystallization. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 50:1467, 2003.
- [70] J. D. Hwang, J. Y. Chang, and C. Y. Wu. Dopant effect on in situ doped metal-induced lateral crystallization of amorphous silicon films. *Appl. Surf. Sci.*, 249:65, 2005.
- [71] R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 16:1214, 1983.
- [72] R. Swanepoel. Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 17:896, 1984.
- [73] K. Yoon, Y. Kim, J. Park, C. H. Shin, S. Baek, J. Jang, S. M. Iftiquar, and J. Yi. Preparation and characterization of *p*-type hydrogenated amorphous silicon oxide film and its application to solar cell. *J. Non-Cryst. Solids*, 357:2826, 2011.
- [74] D. Dimova-Malinovska, O. Angelov, M. Sendova-Vassileva, and V. Mikli. Correlation between the UV-reflectance spectra and the structure of poly-Si films obtained by aluminium induced crystallization. *J. Optoelectron. Adv. Mat.*, 11:1079, 2009.
- [75] F. Secco d'Aragona. Dislocation etch for (100) planes in silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 119:948, 1972.
- [76] B. Marty, P. Moretto, P. Gergaud, J. L. Lebrun, K. Ostolaza, and V. Ji. X-ray study on single crystal superalloy SRR99: mismatch γ/γ' , mosaicity and internal stress. *Acta Mater.*, 45:791, 1997.
- [77] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-ray Scattering*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [78] G. Viera, S. Huet, and L. Boufendi. Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 90:4175, 2001.
- [79] C. Becker, F. Ruske, T. Sontheimer, B. Gorka, U. Bloeck, S. Gall, and B. Rech. Microstructure and photovoltaic performance of polycrystalline silicon thin films on temperature-stable ZnO:Al layers. *J. Appl. Phys.*, 106:084506, 2009.
- [80] F. Ventosinos, N. Budini, C. Longeaud, and J. A. Schmidt. Analysis of the oscillating photocarrier grating technique. *J. Appl. Phys. D*, 44:295103, 2011.
- [81] D. Ritter, K. Weiser, and E. Zeldov. Steady-state photocarrier grating technique for diffusion-length measurement in semiconductors: Theory and experimental results for amorphous silicon and semi-insulating GaAs. *J. Appl. Phys.*, 62:4563, 1987.
- [82] W. Beyer. Diffusion and evolution of hydrogen in hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 78:235, 2003.
- [83] K. Nakazawa and K. Tanaka. Effect of substrate temperature on recrystallization of plasma chemical vapor deposition amorphous silicon films. *J. Appl. Phys.*, 68:1029, 1990.

- [84] H. Kim, K. Lee, and J. Lee. The influence of hydrogen dilution ratio on the crystallization of hydrogenated amorphous silicon films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 302:17, 1997.
- [85] C. Godet, N. Layadi, and P. Roca i Cabarrocas. Role of mobile hydrogen in the amorphous silicon recrystallization. *Appl. Phys. Lett.*, 66:3146, 1995.
- [86] F. Kail, A. Hadjadj, and P. Roca i Cabarrocas. Hydrogen diffusion and induced-crystallization in intrinsic and doped hydrogenated amorphous silicon films. *Thin Solid Films*, 487:126, 2005.
- [87] S. Jia, H. C. Ge, X. H. Geng, and Z. P. Wang. Preparation of thin film polycrystalline silicon on glass by photo-thermal annealing. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 62:201, 2000.
- [88] H. Y. Kim, Y. S. Kang, P. S. Lee, and J. Y. Lee. Low-temperature crystallization of amorphous silicon films in contact with palladium by hydrogen plasma heating. *Thin Solid Films*, 402:296, 2002.
- [89] R. Street. Hydrogen chemical potential and structure of a-Si:H. *Phys. Rev. B*, 43:2454, 1991.
- [90] M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo. Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering. *Phys. Rev. B*, 16:3556, 1977.
- [91] D. L. Young, P. Stradins, Y. Xu, L. M. Gedvilas, E. Iwaniczko, Y. Yan, H. M. Branz, and Q. Wang. Nanostructure evolution in hydrogenated amorphous silicon during hydrogen effusion and crystallization. *Appl. Phys. Lett.*, 90:081923, 2007.
- [92] A. H. M. Smets, W. M. M. Kessels, and M. C. M. van de Sanden. Vacancies and voids in hydrogenated amorphous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 82:1547, 2003.
- [93] W. Beyer and M. S. Abo Ghazala. Absorption strengths of Si-H vibrational modes in hydrogenated silicon. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 507:601, 1998.
- [94] A. H. Mahan, J. Carapella, B. P. Nelson, R. S. Crandall, and I. Balberg. Deposition of device quality, low H content amorphous silicon. *J. Appl. Phys.*, 69:6728, 1991.
- [95] S. Ray, S. Mukhopadhyay, T. Jana, and R. Carius. Transition from amorphous to microcrystalline Si:H: effects of substrate temperature and hydrogen dilution. *J. Non-Cryst. Solids*, 299:761, 2002.
- [96] X. Jiang, B. Goranchev, K. Schmidt, P. Grünberg, and K. Reichelt. Mechanical properties of a-Si:H films studied by Brillouin scattering and nanoindenter. *J. Appl. Phys.*, 67:6772, 1990.
- [97] C. R. Miranda, K. V. Tretiakov, and S. Scandolo. A computational study of elastic properties of disordered systems with voids. *J. Non-Cryst. Solids*, 352:4283, 2006.
- [98] A. H. Mahan, L. M. Gedvilas, and J. D. Webb. Si-H bonding in low hydrogen content amorphous silicon films as probed by infrared spectroscopy and x-ray diffraction. *J. Appl. Phys.*, 87:1650, 2000.
- [99] J. A. Mcmillan and E. M. Peterson. Kinetics of decomposition of amorphous hydrogenated silicon films. *J. Appl. Phys.*, 50:5238, 1979.
- [100] A. H. Mahan, B. Roy, R. C. Reedy, Jr., D. W. Readey, and D. S. Ginley. Rapid thermal annealing of hot wire chemical-vapor-deposited a-Si:H films: The effect of the film hydrogen content on the crystallization kinetics, surface morphology, and grain growth. *J. Appl. Phys.*, 99:023507, 2006.
- [101] G. Harbeke and L. Jastrzebski. Assessment of the surface quality of SIMOX wafers by UV reflectance. *J. Electrochem. Soc.*, 137:696, 1990.
- [102] J. Robertson. Deposition mechanism of hydrogenated amorphous silicon. *J. Appl. Phys.*, 87:2608, 2000.
- [103] S. Y. Yoon, S. J. Park, K. H. Kim, J. Jang, and C. O. Kim. Structural and electrical properties of polycrystalline silicon produced by low-temperature Ni silicide mediated crystallization of the amorphous phase. *J. Appl. Phys.*, 87:609, 2000.

- [104] G. W. Cullen, M. S. Abrahams, J. F. Corboy, M. T. Duffy, W. E. Ham, L. Jastrzebski, R. T. Smith, M. Blumenfeld, G. Harbeke, and J. Lagowski. The characterization of heteroepitaxial silicon. *J. Cryst. Growth*, 56:281, 1982.
- [105] A. Straub, P. I. Widenborg, A. Sproul, Y. Huang, N. Harder, and A. G. Aberle. Fast and non-destructive assessment of epitaxial quality of polycrystalline silicon films on glass by optical measurements. *J. Cryst. Growth*, 265:168, 2004.
- [106] A. Fontcuberta i Morral and P. Roca i Cabarrocas. Etching and hydrogen diffusion mechanisms during a hydrogen plasma treatment of silicon thin films. *J. Non-Cryst. Solids*, 299/302:196, 2002.
- [107] J.-S. Ahn, Y.-G. Yoon, and S.-K. Joo. The effect of dopants on the microstructure of polycrystalline silicon thin film grown by MILC method. *J. Cryst. Growth*, 290:379, 2006.
- [108] L. Pereira, R. M. S. Martins, N. Schell, E. Fortunato, and R. Martins. Nickel-assisted metal-induced crystallization of silicon: Effect of native silicon oxide layer. *Thin Solid Films*, 511/512:275, 2006.
- [109] L. Pereira, R. M. S. Martins, N. Schell, E. Fortunato, and R. Martins. Corrigendum to “Nickel assisted metal induced crystallization of silicon: Effect of native silicon oxide layer” [*Thin Solid Films* 511/512:275, 2006]. *Thin Solid Films*, 516:104, 2007.
- [110] L. Pereira, H. Águas, M. Beckers, R. M. S. Martins, E. Fortunato, and R. Martins. Metal contamination detection in nickel induced crystallized silicon by spectroscopic ellipsometry. *J. Non-Cryst. Solids*, 354:2319, 2008.
- [111] J. H. Choi, D. Y. Kim, S. S. Kim, S. J. Park, and J. Jang. Polycrystalline silicon prepared by metal induced crystallization. *Thin Solid Films*, 440:1, 2003.
- [112] W. S. Sohn, J. H. Choi, K. H. Kim, J. H. Oh, S. S. Kim, and J. Jang. Crystalline orientation of polycrystalline silicon with disklike grains produced by silicide-mediated crystallization of amorphous silicon. *J. Appl. Phys.*, 94:4326, 2003.
- [113] S. W. Lu, C. W. Nieh, and L. J. Chen. Epitaxial growth of NiSi₂ on ion-implanted silicon at 250–280 °C. *Appl. Phys. Lett.*, 49:1770, 1986.
- [114] C. S. Pai, S. S. Lau, and I. Suni. Recrystallization of amorphous silicon layers on sapphire. *Thin Solid Films*, 109:263, 1983.
- [115] J. H. Choi, J. H. Cheon, S. K. Kim, and J. Jang. Giant-grain silicon (GGS) and its application to stable thin-film transistor. *Displays*, 26:137, 2005.
- [116] S.-I. Muramatsu, Y. Minagawa, F. Oka, T. Sasaki, and Y. Yazawa. Thin-film c-Si solar cells prepared by metal-induced crystallization. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 74:275, 2002.
- [117] R. A. Puglisi, H. Tanabe, C. M. Chen, and H. A. Atwater. Large-grained polycrystalline Si films obtained by selective nucleation and solid phase epitaxy. *Mater. Sci. Eng. B*, 73:212, 2000.
- [118] M. S. Mason, C. E. Richardson, H. A. Atwater, and R. K. Ahrenkiel. Microsecond minority carrier lifetimes in HWCVD-grown films and implications for thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 501:288, 2006.
- [119] A. Gajović, D. Gracin, K. Juraić, J. Sancho-Parramon, and M. Čeh. Correlating Raman-spectroscopy and high-resolution transmission-electron-microscopy studies of amorphous/nano-crystalline multilayered silicon thin films. *Thin Solid Films*, 517:5453, 2009.
- [120] S. B. Concari and R. H. Buitrago. Raman monitoring laser-induced phase transformation in microcrystalline silicon thin films prepared by PECVD. *Semic. Sci. Technol.*, 18:864, 2003.
- [121] S. Bourdais, G. Beaucarne, A. Slaoui, J. Poortmans, B. Semmache, and C. Dubois. Comparative study of rapid and classical thermal phosphorus diffusion on polycrystalline silicon thin films. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 65:487, 2001.
- [122] A. Bentzen, B. G. Svensson, E. S. Marstein, and A. Holt. The influence of structural defects on phosphorus diffusion in multicrystalline silicon. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 90:3193, 2006.

- [123] Z. Liu, H. Takato, C. Togashi, and I. Sakata. Development of phosphorus spray diffusion for the applications on thin crystalline silicon solar cells. In *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, page 1971, 2009.
- [124] Ö. Tüzüin, A. Slaoui, S. Roques, A. Focsa, F. Jomard, and D. Ballutaud. Solid phase epitaxy on *n*-type polysilicon films formed by aluminium induced crystallization of amorphous silicon. *Thin Solid Films*, 517:6358, 2009.
- [125] K. Kim, M. M. Hilali, A. Rohatgi, K. Nakano, A. Hariharan, and K. Matthei. Development of a phosphorus spray diffusion system for low-cost silicon solar cells. *J. Electrochem. Soc.*, 153:A1391, 2006.
- [126] S. Y. Yoon, S. J. Park, K. H. Kim, and J. Jang. Metal induced crystallization of amorphous silicon. *Thin Solid Films*, 383:34, 2001.
- [127] C. F. Cheng, T. C. Leung, M. C. Poon, C. W. Kok, and M. Chan. Modeling of large-grain polysilicon formation under retardation effect of SPC. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 51:2205, 2004.
- [128] J. A. Schmidt, N. Budini, P. A. Rinaldi, R. D. Arce, and R. H. Buitrago. Nickel-induced crystallization of amorphous silicon. *J. Phys.: Conf. Series*, 167:012046, 2009.
- [129] J. A. Schmidt, N. Budini, R. D. Arce, and R. H. Buitrago. Polycrystalline silicon thin films on glass obtained by nickel-induced crystallization of amorphous silicon. *Phys. Status Solidi C*, 7:600, 2010.
- [130] Y. D. Lin, Y. C. S. Wu, C. W. Chao, and G. R. Hu. Effects of oxygen on the growth of Ni induced lateral crystallization of amorphous silicon films. *Mat. Chem. Phys.*, 80:577, 2003.
- [131] N. Budini, P. A. Rinaldi, J. A. Schmidt, R. D. Arce, and R. H. Buitrago. Influence of microstructure and hydrogen concentration on amorphous silicon crystallization. *Thin Solid Films*, 518:5349, 2010.
- [132] W. Beyer and F. Einsele. *Advanced characterization techniques for thin film solar cells. Daniel Abou-Ras, Thomas Kirchartz and Uwe Rau (Eds.)*, chapter 17: Hydrogen effusion experiments. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [133] N. X. Sun, X. D. Liu, and K. Lu. An explanation to the anomalous Avrami exponent. *Scripta Materialia*, 34:1201, 1996.
- [134] N. Budini, J. A. Schmidt, R. D. Arce, R. R. Koropecski, and R. H. Buitrago. Silicio amorfo hidrogenado como material de base para la obtención de láminas delgadas de silicio policristalino. In *Anales de la Asociación Física Argentina*, volume 19, page 182, 2007.
- [135] R. H. Buitrago, J. A. Schmidt, N. Budini, G. Risso, P. A. Rinaldi, A. G. Benvenuto, and R. D. Arce. Solid phase epitaxy on large grained polycrystalline seed layers. In *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, page 2514, 2009.
- [136] N. Budini, R. H. Buitrago, J. A. Schmidt, G. Risso, P. A. Rinaldi, and R. D. Arce. n^+ polycrystalline silicon thin film emitter used as a seed layer for solid phase epitaxy. In *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, page 3543, 2010.
- [137] J. A. Schmidt, N. Budini, A. G. Benvenuto, R. D. Arce, and R. H. Buitrago. *Advances in Materials Science Research. Volume 6. Maryann C. Wythers (Ed.)*, chapter 3: Grain Engineering in polycrystalline silicon thin films on glass. Nova Science Publishers, Inc., New York, 2011.
- [138] N. Budini, J. A. Schmidt, F. M. Ochoa, P. A. Rinaldi, R. D. Arce, and R. H. Buitrago. *Advances in Materials Science Research. Volume 7. Maryann C. Wythers (Ed.)*, chapter 8: Polycrystalline silicon thin films on glass for photovoltaic applications. Nova Science Publishers, Inc., New York, 2011.
- [139] J. W. Christian. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Pergamon, Oxford, 2002.
- [140] A. Kolmogorov. Statistical theory for the recrystallization of metals. *Akad. Nauk. S. S. S. R. Izv. Ser. Matem.*, 1:355, 1937.

-
- [141] W. A. Johnson and R. F. Mehl. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans AIME*, 135:416, 1939.
- [142] M. Avrami. Kinetics of phase change. Part I: General theory. *J. Chem. Phys.*, 7:1103, 1939.
- [143] M. Avrami. Kinetics of phase change. Part II: Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *J. Chem. Phys.*, 8:212, 1940.
- [144] M. Avrami. Kinetics of phase change. Part III: Granulation, phase change and microstructure. *J. Chem. Phys.*, 9:177, 1941.
- [145] K. A. Jackson. *Kinetic Processes*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [146] A. K. Jena and M. C. Chaturvedi. *Phase transformations in materials*. Prentice Hall, 1992.

Publicaciones

Durante el desarrollo de este trabajo se han publicado los siguientes artículos y capítulos de libro, basados en las actividades y resultados obtenidos:

- **N. Budini, J. A. Schmidt, R. D. Arce, R. R. Koropecski, R. H. Buitrago**, *Silicio amorfo hidrogenado como material de base para la obtención de láminas delgadas de silicio policristalino*, Anales AFA vol. **19** (2007) 182–186.
- **F. Ventosinos, N. Budini, J. A. Schmidt**, *Evaluación de la longitud de difusión de portadores minoritarios mediante el método de la red fotogenerada*, Anales AFA vol. **20** (2008) 134–138.
- **J. A. Schmidt, N. Budini, P. A. Rinaldi, R. D. Arce, R. H. Buitrago**, *Large-grained oriented polycrystalline silicon thin films prepared by nickel-silicide-induced crystallization*, Journal of Crystal Growth **311** (2008) 54–58.
- **J. A. Schmidt, N. Budini, P. A. Rinaldi, R. D. Arce, R. H. Buitrago**, *Nickel-induced crystallization of amorphous silicon*, Journal of Physics: Conference Series **167** (2009) 012046.
- **R. H. Buitrago, J. A. Schmidt, N. Budini, G. Risso, P. A. Rinaldi, A. G. Benvenuto, R. D. Arce**, *Solid phase epitaxy on large grained polycrystalline seed layers*, In Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburgo, Alemania (2009) 2514–2516.
- **J. A. Schmidt, N. Budini, F. Ventosinos, C. Longeaud**, *Theoretical analysis and experimental results on the modulated photocarrier grating technique*, Physica Status Solidi A **207** (3) (2010) 556–559.
- **J. A. Schmidt, N. Budini, R. D. Arce, R. H. Buitrago**, *Polycrystalline silicon thin films on glass obtained by nickel-induced crystallization of amorphous silicon*, Physica Status Solidi C **7** (3/4) (2010) 600–603.
- **N. Budini, P. A. Rinaldi, J. A. Schmidt, R. D. Arce, R. H. Buitrago**, *Influence of microstructure and hydrogen concentration on amorphous silicon crystallization*, Thin Solid Films **518** (18) (2010) 5349–5354.
- **N. Budini, R. H. Buitrago, J. A. Schmidt, G. Risso, P. A. Rinaldi, R. D. Arce**, *n⁺ polycrystalline silicon thin film emitter used as a seed layer for solid phase epitaxy*, In Proc. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, España (2010) 3543–3545.
- **F. Ventosinos, N. Budini, J. A. Schmidt, C. Longeaud**, *Analysis of the oscillating photocarrier grating technique*, Journal of Physics D: Applied Physics **44** (2011) 295103.
- **J. A. Schmidt, N. Budini, A. G. Benvenuto, R. D. Arce, R. H. Buitrago**, *Chapter 3: Grain engineering in polycrystalline silicon thin films on glass*. Advances in Materials Science Research, vol. 6. Editor: Maryann C. Wythers. Nova Science Publishers (2011).
- **N. Budini, J. A. Schmidt, F. M. Ochoa, P. A. Rinaldi, R. D. Arce, R. H. Buitrago**, *Chapter 8: Polycrystalline silicon thin films on glass for photovoltaic applications*. Advances in Materials Science Research, vol. 7. Editor: Maryann C. Wythers. Nova Science Publishers (2011).