

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FBCB-FIQ-INTEC



Tesis presentada para la obtención del Grado Académico de Doctor en Física

PROPIEDADES ÓPTICAS Y
ESTRUCTURALES DEL SILICIO
AMORFO HIDROGENADO CON
DIVERSOS GRADOS DE
CRISTALINIDAD

Autor: Lic. Pablo A. Rinaldi

Dir: Dr. Roberto Koropecki

CoDir: Dr. Román Buitrago

Lugar de realización: Laboratorio de semiconductores - INTEC

-2012-

*“Dedico el presente trabajo a la memoria de Cristóbal Colón,
quien se embarcó sin saber a dónde iba, tocó tierra sin saber
dónde estaba, y el viaje lo pagó el gobierno”*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo expresar mi más sincero agradecimiento al **Dr. Roberto Koropecki** y al **Dr. Román Buitrago** quienes, desde un principio, su dirección y enfoque de la investigación han sido fundamentales para llevar a cabo el presente trabajo y han tenido buena disponibilidad en tantas ocasiones como he necesitado.

Al **Dr. Roberto Arce**, por su guía en mi adaptación al ambiente de trabajo y en la interpretación de una buena parte de los resultados.

Al **Dr. Javier Shmidt**, y al personal de apoyo **Ing. Mario Battioni**, **Ing. Miriam Cutrera**, **Ing. Gustavo Risso**, por su guía en cuestiones técnicas y experimentales.

A mis compañeros de trabajo **Nicolás Budini** y **Leandro Acquaroli** por su ayuda desde sus campos de investigación y en el uso de los equipos.

Al **Dr. Julio Ferrón** por la paciencia en las medidas de Auger realizadas en el laboratorio de superficies de INTEC y pruebas de XPS realizadas en la Facultad de Ingeniería Química (FIQ).

A **Nino, Toti, Elbio** del departamento de electrónica que hicieron de mi trabajo una “causa nacional”. Los dispositivos desarrollados en este trabajo fueron realizados íntegramente en el **INTEC**, con el apoyo y las manos maestras de **Ramón Saavedra**.

A la **FIQ- UNL** por el espacio cedido para las medidas de IR, rayos-X, XPS y espectroscopia Raman, las cuales fueron realizadas en Centro Nacional de Catálisis (CENACA).

A los compañeros del Laboratorio de Semiconductores INTEC: **Dr. Raúl Urteaga (Cuchu)**, **Felipe Garcés**, **Federico Ventosinos**, **Liliana Lasave** y **Oscar Marín**, porque, de una forma u otra, siempre he tenido su colaboración y ayuda.

A la dirección de posgrado de la facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas (**FBCB-UNL**) por la atención recibida.

A las agencias gubernamentales **ANPCyT** y **CONICET** las cuales han financiado este trabajo, y ofrecen oportunidades de beca con frecuencia.

INDICE

Listado de Abreviaturas y Nomenclatura.....	5
Resumen.....	6
Abstract.....	7
Introducción.....	8
Detalles Experimentales.....	12
Teoría generalizada del efecto fotoacústico en sólidos.....	23
Análisis de las señales experimentales	
Transmitancia.....	34
Reflectancia	36
Fotoacústica	37
Resultados y discusión	
Reflectancia UV, rayos X, Raman.....	39
Contenido de Hidrógeno.....	43
Fotoacústica: respuesta espectral.....	45
Fotoacústica: respuesta en frecuencia.....	48
Análisis termodinámico.....	52
Índice de refracción.....	56
Efecto de sustrato.....	57
Recocidos en vacío.....	58
Efusión de hidrógeno.....	61
Recocido no-escalonado.....	64
Difusividad en α -Si.....	65
Conclusiones.....	66
Proyecciones futuras.....	68
Anexo	
Publicaciones y Congresos.....	69
Referencias.....	71

ABREVIATURAS

<i>a</i> -Si:H	Silicio amorfo hidrogenado
at. %	Porcentaje atómico
IR	Infrarrojo
UV-VIS-NIR	Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano
PAS	Photoacoustic Spectroscopy /Espectrometría fotoacústica
PA	Fotoacústica
CVD	Chemical Vapor Deposition / Deposición química en fase vapor
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition / Deposición química en fase vapor asistida por Plasma
LED	Light Electric Diode
RF	Radiofrecuencia
GPIB	General-Purpose Instrumentation Bus
RG	Rosencwaig and Gersho
AMP	Aamodt Murphy and Parker
MW	McDonald and Westel
MFP	Mean Free Path / Camino libre medio
XPS	X -ray Photoelectron Spectroscopy / Espectrometría fotoeléctrica de rayos X
XRD	X-ray Diffraction / Difracción de rayos X
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure / Estructura Fina en la Espectroscopía Extendida de Absorción de Rayos X
NMR	Nuclear Magnetic Resonance / Resonancia magnética nuclear

NOMENCLATURA

β	coeficiente de absorción óptica
Q	factor de calidad cristalina
Δ/Δ	fracción cristalina
Q	señal fotoacústica
λ	longitud de onda
E_g	energía de gap
E_u	energía de Urbach
C_p	capacidad calorífica a presión constante
k	conductividad térmica
l	espesor
ρ	reflectividad superficial
μ	longitud de difusión térmica
α	difusividad térmica
ρ	densidad

RESUMEN

El silicio amorfo hidrogenado (a -Si:H) posee una estructura de tipo “red continua aleatoria” con defectos, que mantiene el orden de corto alcance. La presencia de hidrógeno saturando enlaces colgantes en el a -Si:H reduce la densidad de defectos electrónicos dentro de la banda prohibida del material. A diferencia del silicio cristalino, la pérdida de periodicidad rompe las reglas de selección, favoreciendo la absorción de fotones en la región infrarroja del espectro. Por este motivo el a -Si:H es útil para la fabricación de celdas fotovoltaicas en película delgada, aunque con la desventaja de la inestabilidad frente a la exposición a la luz (efecto Staebler-Wronski) que produce un decaimiento de la eficiencia en las celdas. La solución planteada aquí es utilizar la mayor velocidad de preparación posible de las películas delgadas, aunque el material presente propiedades optoelectrónicas pobres, y luego proceder a la cristalización buscando un tamaño de grano aceptable y una pequeña influencia por parte de los bordes de grano.

En esta tesis se estudia paso a paso, mediante técnicas de caracterización óptica y estructural, la cristalización del a -Si:H depositado sobre vidrio mediante PECVD (deposición química en fase vapor asistida por plasma). Las técnicas de reflectancia en UV, rayos X, Raman, y espectrometría fotoacústica (PAS) son usadas para analizar la transición desde el estado amorfo al cristalino usando la técnica de recocido escalonado hasta los 600°C, este procedimiento conduce a un silicio nanocristalino. Las transmitancias en la región visible e infrarrojo cercano son utilizadas para obtener constantes ópticas y mediante el modelo teórico de Hu et al. se calculó la difusividad térmica del a -Si:H a partir de las señales fotoacústicas en muestras recocidas a temperaturas correspondientes a la máxima efusión de cada hidruro. Se encontró que existe un ascenso en la señal fotoacústica en las muestras recocidas a temperaturas inferiores a 500°C, que representa una transición vítrea, esto es, un descenso abrupto en la capacidad calorífica, que se manifiesta en la difusividad térmica, y a una temperatura crítica de ~425°C. Esta transición, que no es detectada por las otras técnicas mencionadas, es producida por un reacomodamiento de enlaces Si-H. La conductividad térmica se mantiene constante dado que las temperaturas menores a 500°C se apartan mucho de las correspondientes a la nucleación y cristalización. Se concluye además que en las medidas de PAS el efecto térmico del sustrato de vidrio es despreciable.

ABSTRACT

Hydrogenated amorphous silicon (*a*-Si:H) has a "continuous random network" like structure with defects, keeping short-range order. The presence of hydrogen atoms saturating dangling bonds in *a*-Si:H reduces the density of electronic defects within the bandgap of the material. Unlike crystalline silicon, the loss of periodicity breaks the rules of selection favoring the absorption of photons in the infrared region of the spectrum. For this reason the *a*-Si:H is useful for the manufacture of photovoltaic thin film solar cells, but with the disadvantage of instability from exposure to light (Staebler-Wronski effect) that causes a decline in the efficiency of the cells. The solution proposed here is to use the fastest possible preparation even though a material with poor properties result, and then proceed to the crystallization looking for an acceptable grain size and a little influence from the grain boundaries.

In this thesis a step by step study of the crystallization of *a*-Si:H is performed by using techniques of optical and structural characterization. The semiconductor is deposited on glass by PECVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition). UV reflectance, X-ray, Raman, and photoacoustic spectroscopy (PAS) techniques are used to analyze the transition from amorphous to crystalline state using the technique of stepwise annealings up to 600°C, this procedure leads to nanocrystalline silicon. Transmittance spectra in the visible and near infrared region are used to obtain optical constants. Using the theoretical model of Hu et al. the thermal diffusivity of *a*-Si:H has been obtained from the photoacoustic signals in samples annealed at temperatures corresponding to the largest effusion of each hydride. A jump has been observed in the photoacoustic signal for samples annealed at temperatures below 500°C, which correspond to a glass transition, i.e. a sharp drop in heat capacity, which is manifested in the thermal diffusivity, and a critical temperature ~425°C. This transition, not detected by the other techniques mentioned, is produced by a rearrangement of Si-H bonds. The thermal conductivity is constant for annealing temperatures lower than 500°C, far from the corresponding to the nucleation and crystallization temperatures. We conclude that in our photoacoustic experiment, the thermal effect of the glass substrate is negligible.

INTRODUCCION

El desarrollo de celdas fotovoltaicas en forma de película delgada, con elevada eficiencia y a niveles económicamente competitivos, es un tema en estudio desde hace tiempo, pero en el que aún existe la posibilidad de realizar aportes novedosos. Se han hecho intentos con diversos tipos de materiales, entre ellos el GaAs, Cu(In,Ga)Se₂, Si, CdS, HgTe, etc. La utilización de algunos de estos materiales ha resultado en celdas de muy alta eficiencia, sin embargo los costos de producción son elevados. Hacia mediados de la década del '80 se generaron grandes expectativas en torno al silicio amorfo hidrogenado (*a*-Si:H). Este material, producido por CVD asistido por plasma, utiliza silano como materia prima, de relativamente bajo costo. Las películas de *a*-Si:H preparadas con este método poseen propiedades eléctricas y ópticas muy adecuadas para construir celdas fotovoltaicas, y además son depositables sobre diversos tipos de superficie, tanto en morfología como en composición de las mismas. Sin embargo el descubrimiento del efecto Staebler-Wronski^{1,2} debilitó las especulaciones que se hacían en torno a este material. Este efecto consiste en la degradación de las propiedades del *a*-Si:H por exposición a la luz, y consecuentemente una degradación en la calidad de la celda de la cual forma parte.

A posteriori, ya entrada la década del '90, la alternativa que surgió fue la del silicio micro y nanocrystalino. Estos materiales se depositan en los mismos reactores de CVD utilizados para el *a*-Si:H, pero bajo condiciones de deposición que implican altas potencias y altas diluciones con hidrógeno. Sin embargo, existen otros inconvenientes para la preparación de estos materiales, especialmente en lo que respecta a la velocidad de deposición y a la eficiencia. Esto constituye un limitante fundamental a la hora de evaluar costos y competitividad a niveles industriales.

La nueva tendencia en la elaboración de celdas de película delgada basadas en silicio la constituyen las denominadas celdas cristalinas^{3,4,5}. Los métodos empleados para desarrollar este tipo de celdas son varios: se puede partir de un material depositado a muy altas temperaturas^{5,6}, o bien depositar silicio a bajas temperaturas y efectuar diversos tipos de tratamientos térmicos que favorezcan el crecimiento de los cristales^{7,8}.

El crecimiento y caracterización de películas delgadas de silicio microcristalino hidrogenado ($\mu\text{-Si:H}$) ha sido objeto de estudio extensivo en ciencia de materiales pues ha demostrado un fuerte potencial en el ámbito tecnológico, donde el uso de sustratos de bajo costo como el vidrio es crucial ⁹. El $\alpha\text{-Si:H}$ obtenido por PECVD, ha demostrado ser un material relativamente económico y práctico para el desarrollo de grandes plataformas de silicio policristalino utilizadas comúnmente en paneles solares monolíticos.

Para obtener silicio policristalino de tamaño de grano grande ($> 10 \mu\text{m}$) se han propuesto diversos métodos con resultados variados. Procesos tales como recocidos rápidos a altas temperaturas con luz infrarroja ^{10, 11}, y fototérmicos ¹² dan películas con distribución no homogénea de granos siendo el tamaño medio alrededor de un micrón. Cuando el silicio amorfo es no hidrogenado, se puede recocer mediante saltos térmicos repetitivos hasta 600°C , con resultados razonables ¹³, pero con granos no mayores a 2 micrones.

Se han propuesto varias técnicas para cristalizar el $\alpha\text{-Si:H}$ de forma más eficiente, la más común y simple es la cristalización en fase sólida (SPC) en la cual se utiliza un horno convencional (CFA) ¹⁴. Otros métodos disponibles son cristalización inducida por láser excimer (ELA) ¹⁵ y cristalización inducida por metales (MIC) ^{16, 17}. Este último método realizado tanto a presión atmosférica como en vacío. Existen limitaciones impuestas por la presencia de hidrógeno para la obtención de un material policristalino a partir de $\alpha\text{-Si:H}$. El rol del hidrógeno y las condiciones óptimas de diseño del perfil temporal de temperaturas necesarios para optimizar el material para su uso fotovoltaico no se aún conocen aun completamente. Es más, no existen estudios completos que relacionen la evolución de la estructura del material con el perfil temporal de temperaturas empleado en la cristalización. Esto amerita un estudio detallado de las características estructurales del material en correlación con el detalle de los recocidos.

Además de las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales, las propiedades térmicas de películas de silicio son importantes no sólo por su interés en relación al mecanismo de dispersión de fonones, sino también desde un punto de vista práctico de la disipación de calor. La conductividad y la difusividad térmica de películas delgadas son esenciales para el proceso de fabricación de dispositivos microelectrónicos tales como detectores de radiación, diodos láser, transistores y LEDs, en los que el calor

acumulado durante la operación necesita ser rápidamente removido, Esta exigencia se torna más crítica en la medida que crece la escala de integración y los dispositivos se hacen más pequeños.

Se sabe que las constantes térmicas en películas delgadas pueden diferir significativamente de los valores de volumen (bulk) debido a la diferencia en la microestructura¹⁸, la cual incluye tamaño de grano, borde de grano, contenido amorfo, concentración de impurezas y defectos los cuales afectan fuertemente los procesos de dispersión de los portadores. La difusividad térmica (α), que está relacionada directamente a la conductividad térmica de la películas, es sensiblemente dependiente de la estructura de enlace¹⁹.

En los últimos años, la espectrometría fotoacústica (PAS) ha surgido como una técnica confiable para investigar propiedades optoelectrónicas y térmicas de semiconductores, ya que no es de contacto ni destructiva y además es relativamente simple²⁰. El mecanismo básico detrás de PAS es que una muestra es irradiada por una luz periódicamente modulada, la muestra se calienta por un proceso de de-excitación no radiativo asociado con el mecanismo de absorción de la luz (producción de fonones). Este calentamiento periódico provoca fluctuaciones de temperatura y presión dentro de la muestra las cuales pueden ser captadas por sensores acústicos o térmicos^{20,21}. PAS es una técnica eficiente en la observación de la densidad de defectos electrónicos en semiconductores, la cual controla en gran medida los mecanismos de transporte electrónico y está asociada a los mecanismos de pérdida de energía en dispositivos. A diferencia de técnicas como la espectroscopia de fotocorriente constante (CPM)^{22,23, 24,25}, o la espectroscopia de fotocorriente modulada (MPC)^{26,26,28}, PAS no requiere que las muestras sean fotoconductoras. En este sentido PAS es parecida a la espectroscopia de deflexión fototérmica (PDS)^{29,30}.

Una serie de problemas devenidos de efectos de borde de grano, efectos dispersivos, textura y espesores no homogéneos de películas delgadas pueden ser evadidos con PAS, pues éstos afectan severamente los espectros de absorción óptica obtenidos con otras técnicas convencionales (ej. transmitancia), esto es porque sólo la luz absorbida contribuye con la señal medida^{20, 31}.

Interpretamos aquí la señal fotoacústica (PA) con el modelo clásico de H. Hu, X. Wang and X. Xu³² (HWX), con el cual se pueden estimar la conductividad y la difusividad térmica de las películas.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la evolución estructural de las películas delgadas de α -Si:H en su transición desde la fase amorfa a la cristalina. Este estudio se realiza mediante mediciones de transmitancia, para la obtención de espesor y coeficiente de absorción, reflectancia en UV para seguir la evolución del grado de cristalinidad de las muestras, junto con medidas complementarias de difracción de rayos X y espectrometría Raman. Se estudia además la respuesta fotoacústica en frecuencia como herramienta para obtener las constantes térmicas, las cuales son indicadoras de cambios en la estructura de enlace interatómico como así también el rol de la efusión del hidrógeno en el proceso de cristalización.

DETALLES EXPERIMENTALES

Las muestras analizadas fueron obtenidas en un reactor de deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD). Este es un proceso mediante el cual los compuestos que dan origen a la formación de un material en película delgada se encuentran en fase gaseosa y son activados mediante un campo electromagnético produciendo un plasma, en donde por medio de colisiones elásticas e inelásticas entre electrones moléculas e iones, los gases se ionizan, disocian, excitan y se relajan produciéndose especies precursoras químicamente activas que reaccionan entre sí en la superficie del sustrato para formar un sólido. Esta técnica de deposición es útil para fabricar películas delgadas semiconductoras con características físicas adecuadas para formar un dispositivo fotovoltaico.

Las ventajas de este método radican en la obtención de depósitos uniformes en grandes áreas con costos relativamente bajos. Es posible además, obtener estructuras multicapas semiconductoras para conformar celdas fotovoltaicas, como las estructuras “pin”, sin romper el vacío. La desventaja es que se necesita un ajuste muy fino sobre las variables y los parámetros involucrados si es que se requiere obtener material en forma reproducible.

La metodología de PECVD se ha usado (y se usa actualmente) para producir celdas solares o paneles monolíticos de silicio amorfo hidrogenado (a -Si:H). El problema que presenta este material es la estabilidad, ya que debido a un efecto fotoinducido conocido como “efecto Staebler-Wronski” (SWE) la eficiencia de las celdas de a -Si:H se degrada fuertemente. Esta característica es inherente a la naturaleza misma del a -Si:H y está relacionado con la fotodifusión del hidrógeno en el material. Si bien es un efecto metaestable que puede revertirse con un recocido apropiado, el procedimiento de recuperación no es aplicable para paneles o celdas fotovoltaicas. Se ha encontrado que el SWE ocurre durante la recombinación bimolecular de portadores, por lo que la presencia de altos campos internos que permiten la colección de portadores antes de su recombinación anula o minimiza la degradación. De modo que una manera de mejorar la estabilidad de celdas de silicio amorfo es usar pequeños espesores en las capas activas de celdas pin, para aumentar el campo interno. Como en este caso la luz no es totalmente absorbida y se pierde en consecuencia parte de la eficiencia, se utilizan

estas celdas de película fina en arquitecturas en “tándem”, donde se usa una secuencia de celdas comenzando con una celda pin de carburo de silicio amorfo hidrogenado (de gap grande) que absorbe solamente fotones de alta energía. Se coloca en serie una celda pin de silicio amorfo hidrogenado que tiene un gap intermedio (aunque mayor que el del silicio cristalino) y por tanto absorbe fotones de energías algo menores, y luego se coloca en serie una celda de una aleación de Silicio-Germanio, amorfo hidrogenado con gap pequeño para generar mediante fotones de baja energía. En conjunto las celdas tándem absorben y utilizan toda la luz solar, aunque cada celda individualmente es suficientemente delgada como para minimizar el SWE. En contraparte esta tecnología es mucho más cara.

Un siguiente paso para conseguir estabilidad fue emplear materiales que contienen nano o microcristales como el silicio polimorfo hidrogenado o el silicio nanocristalino hidrogenado, pero estos materiales (aunque permiten eficiencias más estables) han fracasado en la etapa de industrialización debido a las pequeñas velocidades de deposición que deben emplearse si se quiere tener celdas de eficiencia razonable. Esta limitación alarga los procesos y no se logra un producto competitivo. La alternativa es hacer un material con propiedades electro-ópticas inicialmente pobres, pero con alta velocidad de deposición, conformando toda la estructura de la celda y luego cristalizarlo para mejorar las propiedades en celda solar o panel completa.

Esto impone resolver varios problemas, uno de los cuales es obtener tamaños de cristales homogéneos y suficientemente grandes, con bordes de grano que no representen defectos importantes, y evitando problemas de difusión de dopantes entre las capas. El proceso debe hacerse a temperatura suficientemente baja ya que en una celda de película delgada económicamente viable el sustrato debe ser de vidrio. Este no se trata de vidrio común pues para cristalizar una película delgada se requiere de 600°C y los silicatos comunes funden a 550°C. El vidrio debe ser tipo “whiteglass”, elaborado sin hierro, con bajo contenido de sodio (o nada) y alto porcentaje de sílice³³.

Si se parte del procedimiento de PECVD –como se propone en esta tesis– existe una variable más que es el control de la deshidrogenación, ya que el hidrógeno (siempre presente debido a la composición de los gases precursores) afecta grandemente como veremos a las características de los cristales obtenidos. La elección del PECVD se basa en la posibilidad de lograr paneles de área grande con películas de silicio uniformes.

Los parámetros experimentales básicos que se busca para un sistema de las características mencionadas son una presión de base previa del orden de 10^{-10} Torr, se debe contar con un flujo de gases controlable de SiH_4 , así como también B_2H_6 , PH_3 , entre otros gases dopantes, con caudales en el rango entre 0 – 50sccm (standard cubic centimeters per minute) y con una precisión de 5×10^{-2} sccm. La presión, durante el proceso de deposición, debe poder controlarse en un valor alrededor de 10^{-1} Torr.

El esquema del sistema PECVD utilizado en el laboratorio se muestra en la figura 1 junto con el sistema de vacío. Las muestras fueron depositadas en vidrio Schott® borofloat. El cual posee una buena homogeneidad y una transparencia muy alta dentro del espectro UV/visible/cercano al IR. El vidrio tiene un bajo coeficiente de dilatación térmica y una alta resistencia al calor, que lo hacen apto para campos de aplicación en los que se alcancen altas temperaturas e importantes gradientes térmicos.

El reactor se encuentra capacitivamente acoplado a una frecuencia de 50MHz, con una potencia de RF entregada de 10W, resultando una densidad de $120\text{mW}/\text{cm}^2$. El gas precursor para la deposición es el silano puro (SiH_4) para obtener material intrínseco, con un flujo de 30sccm y la temperatura del sustrato es de 200°C . La presión utilizada es de 0,6Torr y la velocidad de deposición resultante fue de $\sim 20\text{Å}/\text{seg}$, obteniendo una película de 800nm de espesor. Todos los espesores se obtienen a partir de la transmitancia. Una vez conocido el espesor de la muestra obtenida, y el tiempo que duró el plasma de silano, se saca una estimación de la velocidad de deposición. Esto permite realizar una estadística de los tiempos de deposición si se desea obtener un espesor específico.

Respecto de las dimensiones de los sustratos utilizados en el reactor, tenemos: 1x1pulgada de vidrio más un rectángulo 0.5x1cm aprox. de una oblea de silicio, esto se hace para tener el mismo depósito sobre dos sustratos diferentes. El espesor de sustrato de vidrio es de 1.5mm y el de una oblea de alta resistividad es de 0.5mm. Si se requieren muchas piezas de una misma muestra entonces se coloca un vidrio de 2x1pulgada, tal es el caso de los sucesivos recocidos que se presentan en este trabajo. Las piezas tienen áreas menores o iguales a 5x5mm, tamaño suficiente para realizar la caracterización completa descrita: transmitancia, reflectancia y PAS.

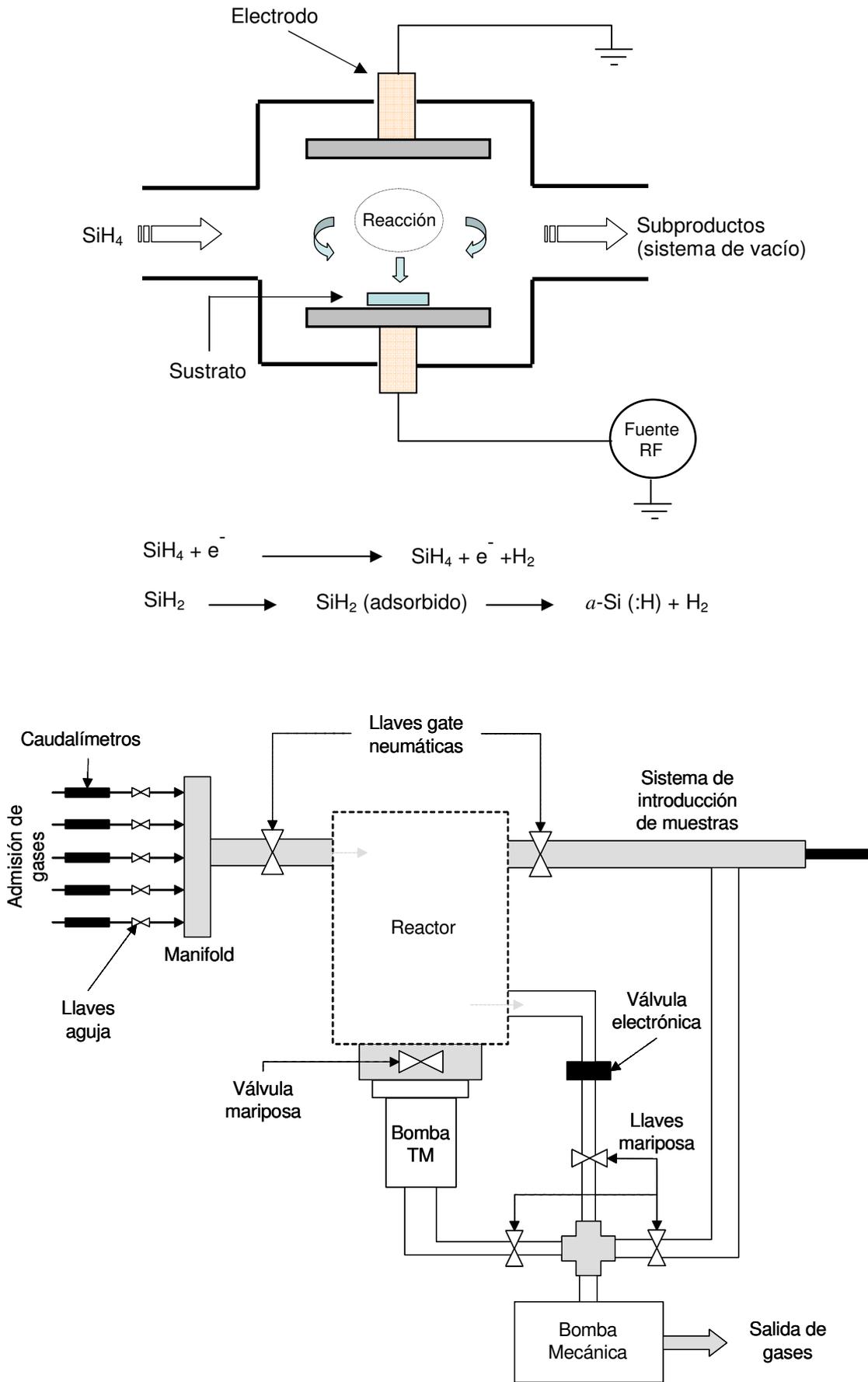


Figura 1. Esquema del equipo PECVD: reactor y sistema de vacío.

El silicio amorfo hidrogenado presenta la dificultad de que para su cristalización es necesario eliminar primero su contenido de hidrógeno. El porcentaje de hidrógeno en las películas depende de la temperatura del sustrato y de la potencia de RF entregada al plasma durante su preparación. El proceso térmico para la deshidrogenación se realiza a presión atmosférica en un horno con control electrónico de la temperatura, de geometría tubular, y con un flujo constante de nitrógeno para evitar la oxidación (ver figura 2). Respecto del proceso de eliminar el hidrógeno, la rampa de ascenso de temperatura es una variable muy importante a la hora de recocer, pues una rampa rápida, digamos mayor a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, provoca nucleación rápida de hidrógeno, formando burbujas que desprenden el film.

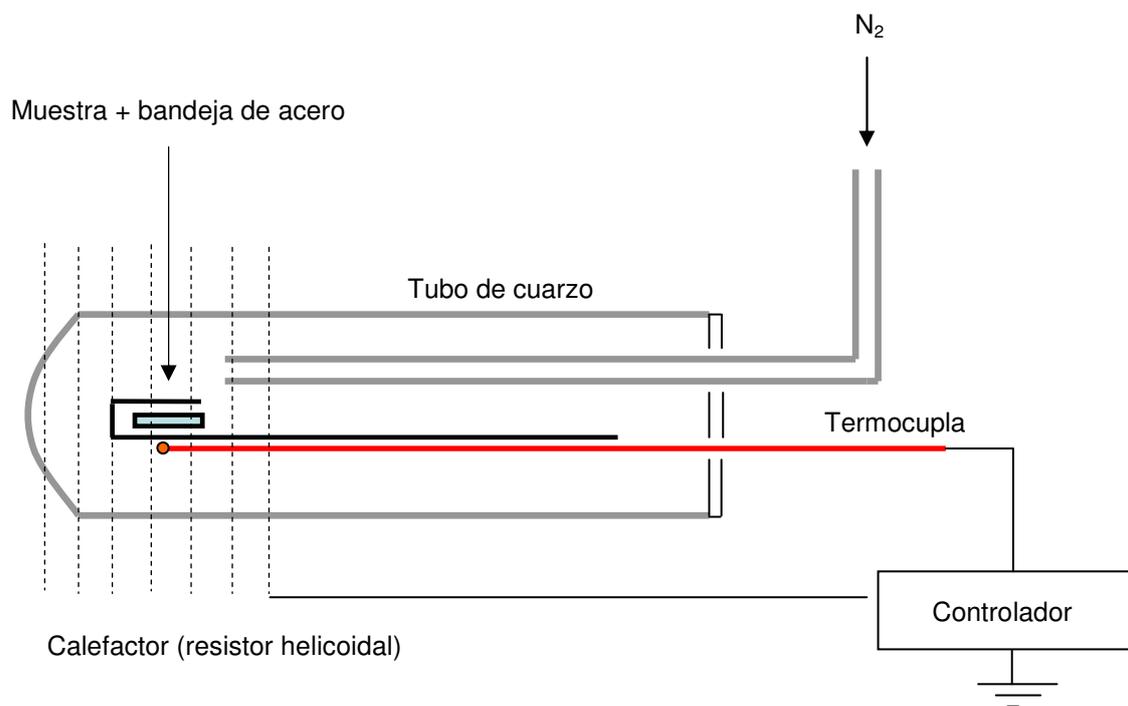


Figura 2. Esquema del horno utilizado para los recocidos.

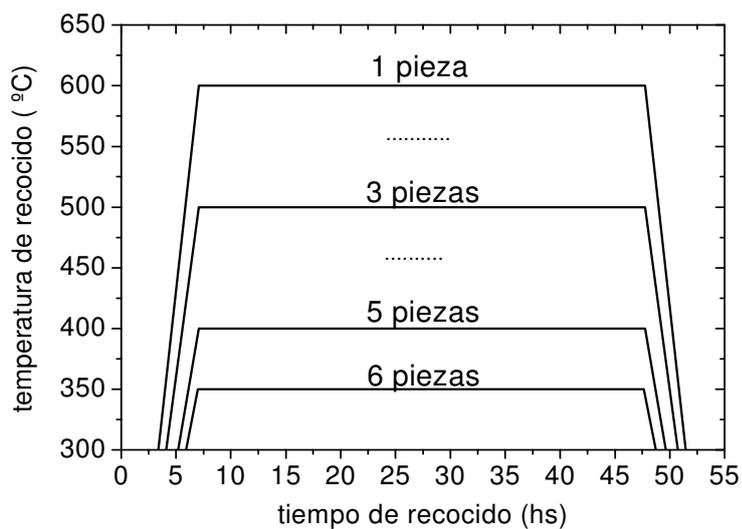


Figura 3. Recocido escalonado de la muestra depositada a 200°C dividida en 7 piezas.

El método para recocer se muestra en la gráfica de la figura 3. La muestra se parte en varias piezas, el recocido se realiza en forma escalonada, es decir, todas las piezas de una misma muestra (menos la de referencia) se colocan desde la primera temperatura, se saca una pieza al finalizar cada etapa (cuando se regresa a la temperatura ambiente), hasta que la última, ej. 600°C, pasó por todas las etapas previas y queda completamente deshidrogenada. Se toman inicialmente 6 etapas, cada una de ellas durante 48hs y con una rampa de 1°C/min tanto para el ascenso como para el descenso, en el siguiente orden: 350, 400, 450, 500, 550 y 600°C.

Para obtener los espectros de reflectancia especular en el UV necesarios para los análisis de cristalinidad y calidad cristalina, se diseñó y construyó un accesorio (ver figura 4) para medir reflectancia, con pequeño ángulo de incidencia, ($\theta \approx 10^\circ$), adaptable al espectrómetro Hitachi-Perkin Elmer 330 (ver foto).

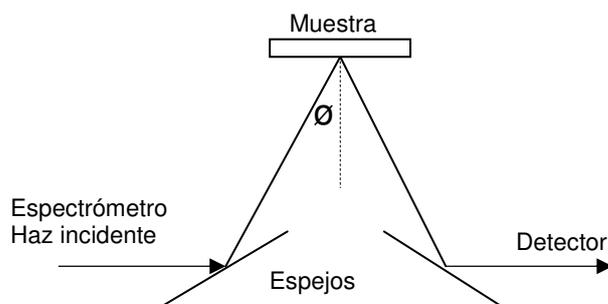




Figura 4. Esquema del arreglo de espejos para reflectancia especular, foto del dispositivo terminado y vista de la disposición del mismo en el espectrómetro.

En el accesorio de reflectancia, los soportes de los espejos son partes móviles independientes que se ajustan con precisión mediante rosca y resorte circular. La alineación se realizó utilizando un láser de He-Ne.

La técnica para la obtención del espectro de reflectancia es utilizar silicio cristalino de alta resistividad como referencia. Luego se multiplica el espectro experimental ($R_{a-Si:H}/R_{c-Si}$) por la reflectancia absoluta del Si puro (R_{c-Si}), obtenida a partir de la función dieléctrica usando la expresión de R a incidencia normal³⁴:

$$R = \left| \frac{\mu - 1}{\mu + 1} \right|^2$$

donde $\mu = n + ik$ es el índice de refracción complejo obtenido como la raíz cuadrada de la función dieléctrica compleja. De esta forma se obtiene la reflectancia absoluta de las muestras amorfas, $R_{a-Si:H}$.

Las medidas de transmitancia necesarias para obtener espesor y función dieléctrica en el rango visible, fueron realizadas en un espectrómetro Novaspec II en el

rango de 400-900nm y los espectros de reflectancia total se obtuvieron en un equipo Shimadzu mod. ISR 3600 UV-VIS-NIR, utilizando esfera integradora en el rango 200-500nm.

La difracción de rayos X, necesaria para el análisis estructural, fue llevada a cabo en un difractómetro Shimadzu XD-D1 operando con la línea $K\alpha$ del Cu (a 30kV y 40mA) en configuración θ -2 θ . Con el mismo objetivo se realizaron medidas de espectrometría Raman en un espectrómetro operado en 514nm, línea del láser Ar con un máximo de potencia de salida de 31W. La señal fue integrada durante 120seg de exposición para cada espectro.

El arreglo experimental utilizado para espectrometría fotoacústica se muestra en la figura 5. Para el seguimiento de las muestras se utiliza un diodo láser de 780nm, Lasermate Group mod. LTG780AS-T, con chopper interno, el cual es operado por una fuente estable Agilent DC Power Supply, a 5Volt y un generador de función RIGOL mod. DG2041A, ajustado sinusoidalmente a 5Volts pp con un offset de 2.5 Volts de modo de obtener una señal de salida sinusoidal de 0 a 5Volts. En este modo, la potencia de salida del láser es de aprox. 3.5mW. El haz es enfocado en la muestra que está montada en el fondo de la cámara, la misma lleva montada en su interior un micrófono electreto común que mide la señal acústica y la transfiere a un preamplificador de bajo ruido, diseñado en nuestros laboratorios. La señal es transferida al Lock-In donde la amplitud y la fase son medidas. La adquisición de datos y el control remoto del experimento desde la PC se realiza mediante interfaz GPIB.

El sistema, cámara + micrófono + láser, está montado sobre una plataforma antivibratoria (similar a las utilizadas en balanzas de precisión) y está aislado del ruido ambiental mediante paneles fonoabsorbentes Acoustec® mod. St A175.

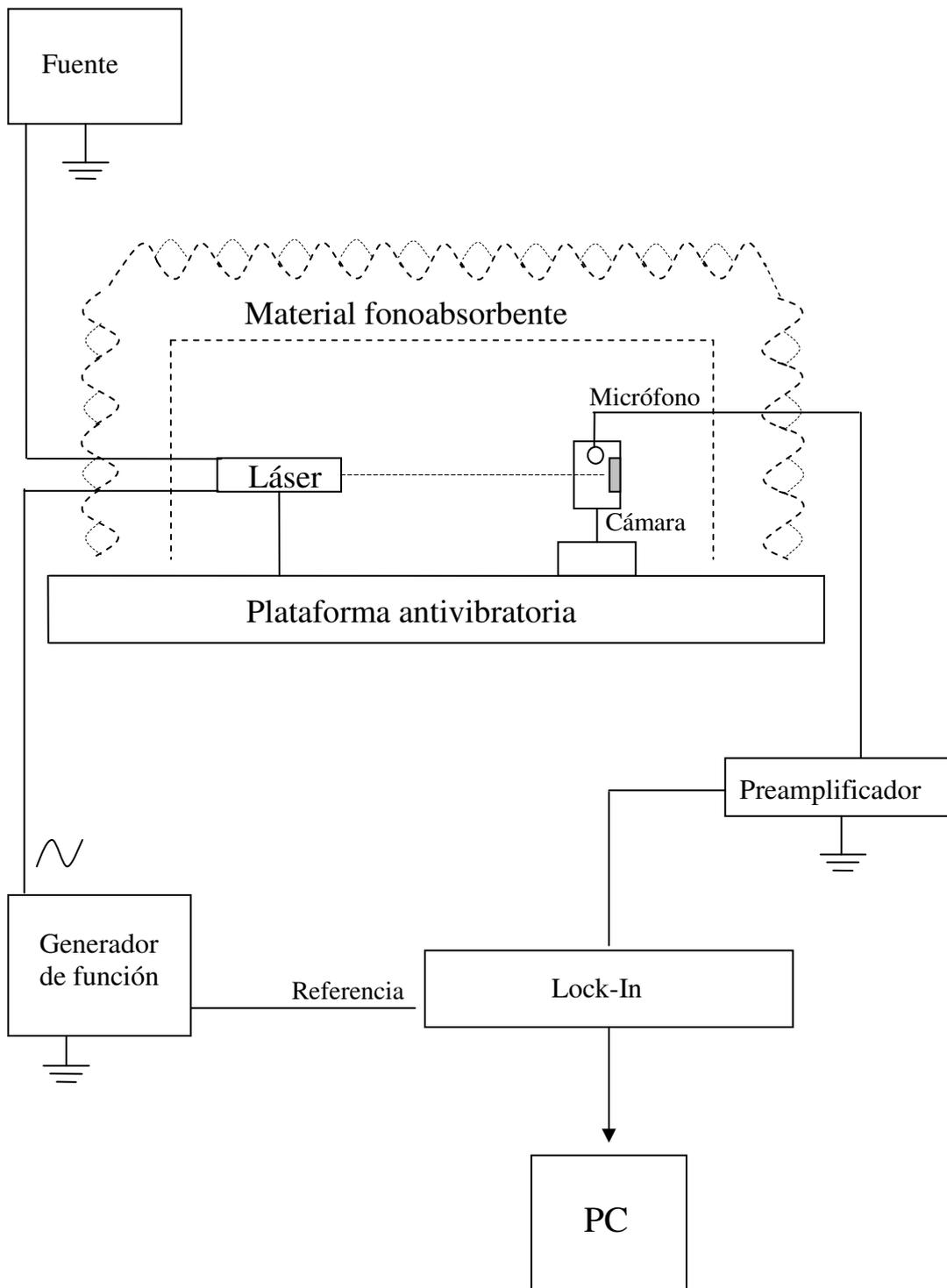


Figura 5. Esquema experimental del sistema de medición de PAS.

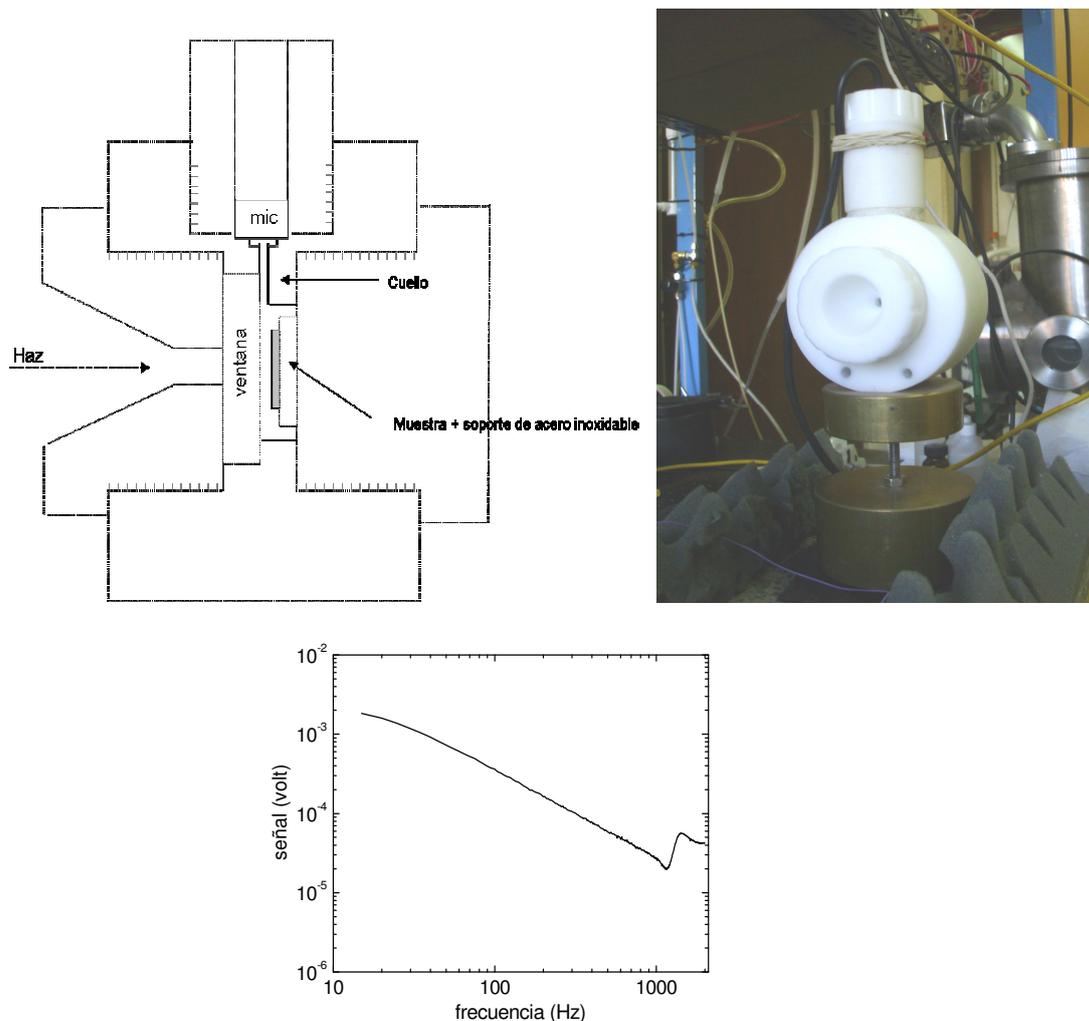


Figura 6. Esquema de la cámara fotoacústica, foto, y su respuesta en frecuencia.

La cámara fotoacústica es una celda convencional cilíndrica de volumen mínimo, 1cm^3 sin muestra, y fue fabricada íntegramente en Delring®. La misma se muestra en la figura 6. Con las dimensiones mencionadas la frecuencia de resonancia se encuentra en torno de 1500Hz, como se observa en la gráfica. Este experimento se realizó iluminando una muestra absorbente (cartulina negra) con láser de He-Ne (633nm), de 30mW de potencia, utilizando un mecánico chopper externo.

Las muestras son caracterizadas en el intervalo 15-1000Hz, para evitar la operación en el rango de frecuencias del pico de resonancia. El ruido fue medido únicamente tapando el haz con un material absorbente. La muestra se coloca sobre un soporte de acero inoxidable pulido para evitar señales espurias devenidas de absorción de bordes y paredes. El mismo no es el material de apoyo (“backing”) descrito anteriormente, para las películas delgadas el backing es el vidrio borofloat sobre el que son depositadas.

En suma:

- A partir del espectro de transmitancia (visible e IR cercano) se evalúa: espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción de la película a una dada longitud de onda.
- A partir de reflectancia en UV evalúan fracción cristalina y factor de calidad cristalina.
- A partir de la espectrometría fotoacústica se evalúa la difusividad térmica, pero no propiedades ópticas.
- Por FTIR se calcula la concentración de H en el silicio y finalmente el tamaño de grano se estimó con DRX.

ASPECTOS TEORICOS

Teoría generalizada del efecto fotoacústico en sólidos

En términos simples, un experimento de fotoacústica involucra la fuente de luz, usualmente un láser, que está modulada internamente o mediante un chopper mecánico (externo). El haz apunta a la muestra que está montada en el fondo de una cabina cerrada (celda convencional). El cambio periódico de la temperatura del gas de la celda causa un cambio de presión en el gas, el cual puede ser medido como una señal acústica. El cambio de presión del gas es también inducido por la vibración mecánica en la superficie iluminada debido a la expansión térmica. Un micrófono mide la señal acústica, que es preamplificada y se transfiere a un amplificador sensible a fase (Amplificador Lock-In) el cual mide la amplitud y el retardo de fase de la señal en la frecuencia de modulación.

En este trabajo, el desarrollo de una solución generalizada para la señal de presión fotoacústica está basado en dos lineamientos. Uno es la generalidad del modelo ya que el mismo debería ser aplicable a tantos casos como fuera posible, la otra es la simplicidad, es decir, obtener, usando aproximaciones razonables, una expresión que no sea demasiado compleja para usar. Se deriva primero la expresión para la variación de la temperatura debido al calentamiento provocado por el láser, en el gas y en la muestra, la cual para mayor generalidad se considera en multicapa. Luego se desarrolla la expresión para la señal fotoacústica debida al cambio de temperatura y la expansión de la superficie.

Distribución de temperatura en multicapas

El cambio de temperatura en el gas de la celda es debido a dos efectos: uno es la conducción de calor a través del contacto con la superficie de la muestra, la otra es el trabajo mecánico impuesto en el medio gaseoso debido a la vibración de la superficie de la muestra.

1- Variación de temperatura debida a la conducción de calor

La vista transversal de la muestra multicapa se observa en la figura 7. La fuente de luz es un haz láser monocromático que se supone sinusoidalmente modulado, de longitud de onda λ , que incide a través de un gas no absorbente en la muestra con una intensidad $I = I_0 (1 + \cos \omega t) / 2$, donde ω es la frecuencia de modulación de la luz incidente y $[I] = W / m^2$.

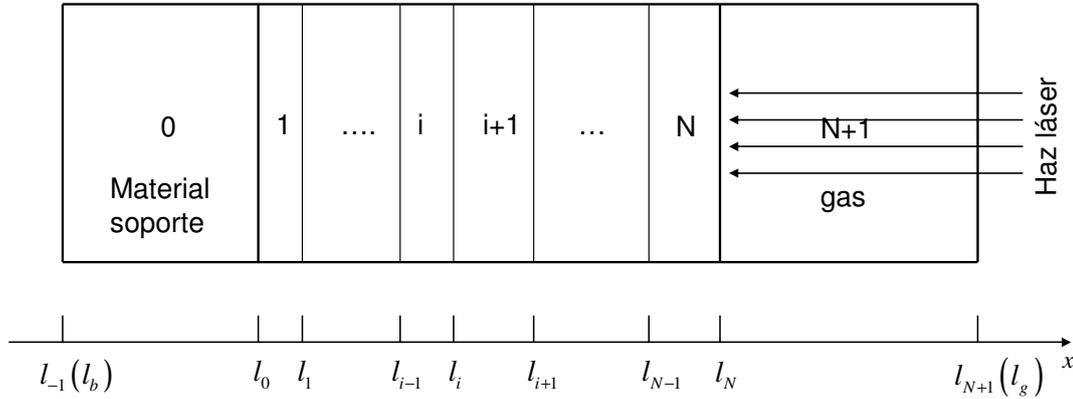


Fig. 7. Esquema de una muestra de N capas.

La muestra está compuesta de N capas con índices de 1 a N . Los índices del material de soporte (backing material) y el gas son 0 y $N+1$, los cuales tienen subíndices b y g , respectivamente. La capa i , con interfase trasera y delantera localizada en l_{i-1} y l_i con un espesor de $L_i = l_i - l_{i-1}$, conductividad térmica k_i , calor específico c_{p_i} , difusividad térmica α_i y coeficiente de absorción óptica β_i , donde $i = 0, 1, \dots, N+1$. Otros parámetros usados en la derivación son la longitud de difusión térmica $\mu_i = \sqrt{2(\alpha_i/\omega)}$, el coeficiente de difusión térmica $a_i = 1/\mu_i$, y la resistencia térmica de contacto entre la capa i y la $i+1$, $R_{i,i+1}$ con $[R] = (m^2 \text{ } ^\circ K) / W$. Las reflexiones múltiples entre interfaces y la transferencia convectiva de calor en el gas de la celda son ignoradas. β_{N+1} y $R_{N,N+1}$ son cero en el gas. Para eliminar la resonancia en el experimento, la frecuencia de modulación ω y la medida típica de la celda L_g , distancia muestra-ventana, es elegida según la relación $L_g < \Lambda_s / 2$, donde Λ_s es la mínima longitud de onda del sonido en el gas de la cámara calculada para la máxima frecuencia usada en la medida.

El modelo unidimensional de transferencia de calor es adecuado para describir la variación de temperatura bajo condiciones experimentales típicas cuando la longitud de difusión térmica en el gas y en el blanco es mucho menor que el diámetro del haz láser^{21, 35}. La ecuación de difusión térmica en la capa i puede ser expresada como:

$$\frac{\partial^2 \theta_i}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial \theta_i}{\partial t} - \frac{\beta_i I_0}{2k_i} e^{\left(\sum_{m=i+1}^N -\beta_m L_m \right)} e^{\beta_i(x-l_i)} (1 + e^{j\omega t}), \quad (1)$$

donde $\theta_i = T_i - T_{amb}$ es el cambio de temperatura en la capa i , y T_{amp} es la temperatura ambiente. La solución θ_i de la ecuación de difusión térmica consiste en tres partes: la componente transitoria $\theta_{i,t}$, la componente constante de $\bar{\theta}_{i,s}$, y la componente estacionaria ac $\tilde{\theta}_{i,s}$. Entonces,

$$\theta_i = \theta_{i,t} + \bar{\theta}_{i,s} + \tilde{\theta}_{i,s}. \quad (2)$$

Debido a que en las medidas de fotoacústica el lock-in sólo capta la componente ac, se debe calcular $\tilde{\theta}_{i,s}$, el cual es el resultado del término periódico de la ecuación (1);

$$-\frac{\beta_i I_0}{2k_i} e^{\left(\sum_{m=i+1}^N -\beta_m L_m \right)} e^{\beta_i(x-l_i)} e^{j\omega t}$$

Cuando este término fuente es considerado, la ecuación (1) tiene una solución particular de la forma

$$-E_i e^{\beta_i(x-l_i)} e^{j\omega t}; \quad \text{donde} \quad E_i = \frac{G_i}{\beta_i^2 - \sigma_i^2}, \quad y$$

$$G_i = \frac{\beta_i I_0}{2k_i} e^{\left(\sum_{m=i+1}^N \beta_m L_m \right)} \quad i < N$$

$$G_N = \frac{\beta_N I_0}{2k_N}$$

$$G_{N+1} = 0$$

Donde $\sigma_i = (1+j)a_i$, con $j = \sqrt{-1}$. La solución general de $\tilde{\theta}_{i,s}$ puede ser expresada como

$$\tilde{\theta}_{i,s} = \left[A_i e^{\sigma_i(x-h_i)} + B_i e^{-\sigma_i(x-h_i)} - E_i e^{\beta_i(x-h_i)} \right] e^{(j\omega t)}, \quad (3)$$

donde A_i y B_i son los coeficientes a ser determinados, y h_i es calculado como

$$h_i = l_i \quad i = 0, 1, \dots, N$$

$$h_{N+1} = 0.$$

Comúnmente en los experimentos de fotoacústica se utilizan frecuencias mayores a 100Hz, de esta forma se tiene una longitud de difusión térmica en el gas y en el material de soporte menor que 0.3mm. Es, entonces, razonable suponer que el gas y la capa de soporte son térmicamente gruesos, siendo $|\sigma_0 L_0| \gg 1$ y $|\sigma_{N+1} L_{N+1}| \gg 1$. Con base en esta suposición, los coeficientes A_{N+1} y B_0 , pueden ser tomados como cero. El resto de los coeficientes A_i y B_i pueden ser determinados usando las condiciones de contorno en las interfases en $x = l_i$;

$$k_i \frac{\partial \tilde{\theta}_{i,s}}{\partial x} - k_{i+1} \frac{\partial \tilde{\theta}_{i+1,s}}{\partial x} = 0, \quad (4a)$$

$$k_i \frac{\partial \tilde{\theta}_{i,s}}{\partial x} - \frac{1}{R_{i,i+1}} (\tilde{\theta}_{i,s} - \tilde{\theta}_{i+1,s}) = 0. \quad (4b)$$

Las ecuaciones 4a y 4b indican que el flujo de calor en las interfaces entre capas es continuo, mientras que la temperatura no lo es cuando existe resistencia

térmica del contacto. De las ecuaciones 4a y 4b, se obtiene la fórmula de recurrencia de los coeficientes A_i y B_i en forma matricial:

$$\begin{bmatrix} A_i \\ B_i \end{bmatrix} = U_i \begin{bmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \end{bmatrix} + V_i \begin{bmatrix} E_i \\ E_{i+1} \end{bmatrix}, \text{ donde} \quad (5)$$

$$U_i = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} u_{11,i} & u_{12,i} \\ u_{21,i} & u_{22,i} \end{bmatrix}; \quad V_i = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} v_{11,i} & v_{12,i} \\ v_{21,i} & v_{22,i} \end{bmatrix} \quad (6a)$$

$$u_{1n,i} = \left(1 - \frac{k_{i+1}\sigma_{i+1}}{k_i\sigma_i} + k_{i+1}\sigma_{i+1}R_{i,i+1} \right) e^{[\sigma_{i+1}(h_{i+1}-h_i)]} \quad n = 1, 2, \quad (6b)$$

$$u_{2n,i} = \left(1 + \frac{k_{i+1}\sigma_{i+1}}{k_i\sigma_i} + k_{i+1}\sigma_{i+1}R_{i,i+1} \right) e^{[\sigma_{i+1}(h_{i+1}-h_i)]} \quad n = 1, 2, \quad (6c)$$

$$v_{n2,i} = \left(-1 + \frac{k_{i+1}\beta_{i+1}}{k_i\sigma_i} + k_{i+1}\beta_{i+1}R_{i,i+1} \right) e^{[-\beta_{i+1}(h_{i+1}-h_i)]} \quad n = 1, 2, \quad (6d)$$

$$v_{n1,i} = 1 - \frac{\beta_i}{\sigma_i} \quad n = 1, 2. \quad (6e)$$

La interpretación física de U_i es la matriz de transmisión de calor en la interfase de la capa $(i+1)$ a la i , y V_i es la matriz de absorción de la luz.

Con base en las ecuaciones (5)-(6e), con $A_{N+1} = 0$ y $B_0 = 0$, luego de algunas operaciones recurrentes, los coeficientes A_i y B_i son obtenidos como

$$B_{N+1} = - \frac{[0 \ 1] \sum_{m=0}^N \left(\prod_{i=0}^{m-1} U_i \right) V_m \begin{bmatrix} E_m \\ E_{m+1} \end{bmatrix}}{[0 \ 1] \left(\prod_{i=0}^N U_i \right) \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}}; \quad (7a)$$

$$\begin{bmatrix} A_i \\ B_i \end{bmatrix} = \left(\prod_{m=i}^N U_m \right) \begin{bmatrix} 0 \\ B_{N+1} \end{bmatrix} + \sum_{m=i}^N \left(\prod_{k=i}^{m-1} U_k \right) V_m \begin{bmatrix} E_m \\ E_{m+1} \end{bmatrix}; \quad (7b)$$

donde $\prod_{k=i}^{i-1} U_k = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$.

Sustituyendo la ecuación (7) en la ecuación (3), se obtiene la distribución de temperatura ac $\tilde{\theta}_{i,s}$ en la capa i . En particular, para el gas se tiene que

$$\tilde{\theta}_{N+1,s} = B_{N+1} e^{-\sigma_{N+1}x} e^{j\omega t}.$$

2- Variación de temperatura debida a la vibración de la superficie

Cuando la muestra es calentada por un haz láser modulado, la expansión térmica de la muestra causa una vibración mecánica en su superficie, la cual impone un trabajo al gas, causando un cambio adicional en la temperatura $\delta\tilde{\theta}_{i,s}$. El cálculo de esta variación adicional de la temperatura se describe a continuación.

El trabajo hecho por la vibración de la superficie sobre el gas es $p_{amb} \Delta x_s S$, donde p_{amb} es la presión atmosférica, S es el área irradiada por el láser en la superficie de la muestra y Δx_s es el desplazamiento de la superficie debido a la expansión térmica de la muestra, expresada como $\Delta x_s = \Delta x_0 e^{j(\omega t + \theta_{lag})}$, donde Δx_0 y θ_{lag} son la amplitud y la fase de la vibración, respectivamente. La ecuación de difusión térmica en la capa i puede ser expresada como

$$\frac{\partial^2 (\delta\tilde{\theta}_{i,s})}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial (\delta\tilde{\theta}_{i,s})}{\partial t} - \frac{j\omega p_{amb}}{L_g k_{N+1}} \Delta x_0 e^{j(\omega t + \theta_{lag})}; \quad l_N < x < l_{N+1}, \quad i = N+1 \quad (9a)$$

$$\frac{\partial^2 (\delta\tilde{\theta}_{i,s})}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial (\delta\tilde{\theta}_{i,s})}{\partial t}; \quad l_{i-1} < x < l_i, \quad i = 0, 1, 2, \dots, N \quad (9b)$$

Las condiciones de contorno en $x = l_i$ son las mismas que en las ecuaciones (4a) y (4b). Ya que solo la variación de temperatura en el gas es de interés, usando un procedimiento de derivación similar al anterior, se calcula como sigue

$$\delta\tilde{\theta}_{N+1,s} = - \left(\frac{\begin{bmatrix} [0 & 1] \left(\prod_{i=0}^{N-1} U_i \right) \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \\ [0 & 1] \left(\prod_{i=0}^N U_i \right) \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \end{bmatrix} e^{-\sigma_{N+1}x} - 1}{L_g k_{N+1}} \alpha_{N+1} P_{amp} \Delta x_0 e^{j(\omega t + \theta_{lag})} \right) \quad (10)$$

Señal fotoacústica

La señal fotoacústica se debe a la onda mecánica en el gas de la celda producida por la luz incidente absorbida en la muestra. Para investigar los mecanismos inherentes al efecto fotoacústico, es necesario estudiar la respuesta termo acústica. De acuerdo con los principios básicos de la termodinámica, hay relaciones entre propiedades intensivas a través de las ecuaciones de estado. Para cualquier sustancia es posible especificar una propiedad termodinámica a partir de otras dos propiedades intensivas termodinámicas. Así, para el gas en la celda fotoacústica, en términos de su presión p , la temperatura T y el volumen V , la ecuación de estado puede escribirse como $p = p(T, V)$, en la cual la presión total diferencial del gas puede ser representada como

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \quad (11)$$

Suponiendo que el gas es ideal, se tiene

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{p}{V}. \quad (12)$$

Ya que el diseño de la celda requiere que $L_g < \Lambda_s / 2$, p es uniforme en todo el gas de la celda. Sin embargo hay una distribución de temperatura en el gas derivada de la radiación de la luz incidente en la superficie de la muestra. Por esta razón, las ecuaciones (11) y (12) pueden re arreglarse como

$$dp = \frac{p}{T} \langle dT \rangle - \frac{p}{V} dV, \quad (13)$$

donde $\langle dT \rangle$ es la variación de temperatura promediada sobre el volumen de la celda. Físicamente, dp produce la señal acústica. La variación de la temperatura y el volumen son:

$$dT = \tilde{\theta}_{N+1,s} + \delta\tilde{\theta}_{N+1,s}, \quad dV = -\Delta V_s,$$

con ΔV_s la expansión térmica de la muestra, $p = p_{amb}$, $T = T_{amb}$ y $V = V_g$, el volumen total de la celda. Entonces, (13) puede ser rescrita como

$$dp = \frac{P_{amb}}{T_{amb}} \langle \tilde{\theta}_{N+1,s} \rangle + \left[\frac{P_{amb}}{V_g} \Delta V_s + \frac{P_{amb}}{T_{amb}} \langle \delta\tilde{\theta}_{N+1,s} \rangle \right]. \quad (14)$$

Aunque no se emplea el concepto de pistón, la ecuación (14) da la expresión del modelo de pistón compuesto, pero es derivada desde un punto de vista termodinámico. El primer término de la derecha de la ecuación (14) representa el efecto de pistón térmico que resulta de la expansión térmica del gas calentado por la muestra, lo cual solo ocurre en una capa fina en el gas adyacente a la muestra y empuja el resto de gas como un pistón. El término en paréntesis angular puede ser interpretado como un resultado del efecto de pistón mecánico debido a la expansión térmica de la muestra.

La variación de presión causada por el pistón térmico dp_t , se calcula promediando el cambio de la temperatura en el gas como

$$\begin{aligned} dp_t &= \frac{P_{amb}}{T_{amb}} \langle \tilde{\theta}_{N+1,s} \rangle = \frac{P_{amb}}{T_{amb} L_g} e^{j\omega t} \int_0^{L_g} B_{N+1} e^{-\sigma_{N+1}x} dx = \\ &= \frac{P_{amb} B_{N+1}}{\sqrt{2} T_{amb} L_g a_g} e^{j(\omega t - \pi/4)} \end{aligned} \quad (15)$$

a diferencia del resultado de Rosencwaig y Gersho (RG)²¹, dp_t no incluye $\gamma (= c_p / c_v)$.

La variación de presión causada por el pistón mecánico, dp_m , se calcula como

$$\begin{aligned} dp_m &= \frac{P_{amb}}{V_g} \Delta V_s + \frac{P_{amb}}{T_{amb}} \langle \delta\tilde{\theta}_{N+1,s} \rangle \\ &= \frac{P_{amb}}{L_g} \Delta x_s + \frac{P_{amb}}{T_{amb}} \langle \delta\tilde{\theta}_{N+1,s} \rangle. \end{aligned} \quad (16)$$

Sustituyendo ecuación (10) en la (16), dp_m puede ser calculada como

$$dp_m = \frac{\tilde{n}p_{amb}}{L_g} \Delta x_s, \quad (17)$$

donde

$$\tilde{n} = 1 - \left(\frac{[0 \ 1] \begin{pmatrix} \prod_{i=0}^{N-1} U_i \\ 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-j(\omega t - \pi/4)}}{[0 \ 1] \begin{pmatrix} \prod_{i=0}^N U_i \\ 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \sqrt{2} L_g a_g} - 1 \right) \frac{\alpha_{N+1} p_{amb}}{T_{amb} k_{N+1}}. \quad (18)$$

		S_i (mV)	S_{Ar} / S_i	S_{Ar} / S_i	S_{Ar} / S_i
i	γ_i	exp. (Ref.38)	exp. (Ref.38)	modelo de RG	modelo de HWX
Ar	1.67	7.8 ± 0.2	1	1	1
N ₂	1.40	7.9	0.99	1.15	0.96
CCIF ₃	1.17	3.5 ± 0.1	2.23	3.16	2.21

Tabla1. Señal en muestra de carbón utilizando diferentes gases en la celda.

Considerando que $k_{N+1}\sigma_{N+1} \ll k_N\sigma_N$ y $L_g a_g \gg 1$, sustituyendo ecuación (6) en la ecuación (18), la expresión para \tilde{n} puede se simplificada como $\tilde{n} = 2 - 1/\gamma$. Entonces, la ecuación (17) puede reescribirse como

$$dp_m = \left(2 - \frac{1}{\gamma} \right) \frac{p_{amb}}{L_g} \Delta x_s. \quad (19)$$

El resultado de McDonald y Westel³⁶ y McDonald,³⁷ $dp_m = (\gamma p_{amb} / L_g) \Delta x_s$, es diferente de la ecuación (19) ya que $1 < \tilde{n} < \gamma$. La razón de la diferencia entre la ecuación (15) y el modelo de RG²¹, y la diferencia entre la ecuación (19) y el modelo de McDonald se encuentra en la suposición del proceso de compresión del gas. En los modelos previos, la compresión térmica y mecánica en el gas se suponen adiabáticas, sin embargo, el proceso es isocórico para el pistón térmico y politrópico para el pistón mecánico como se ha mostrado.

Normalmente en las medidas de fotoacústica, solamente la fase o el cociente de amplitudes de dos muestras obtenidas con el mismo medio gaseoso son usadas para obtener propiedades desconocidas. Los datos experimentales dados por Korpium y Buchner³⁸ son útiles para determinar el proceso de compresión en el gas, los cuales incluyen Ar, N₂ y CCIF₃, cada uno con diferente valor de γ , las mediciones de la amplitud de la señal fotoacústica S_i fueron hechas en carbón. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Los cocientes de las amplitudes usando diferentes gases S_{Ar} / S_i , son calculados de los datos experimentales de Korpium y Buchner, del modelo de RG y de la ecuación (15). Solamente esta ecuación es usada para muestras sólidas, pues la señal debida al pistón térmico es mucho mayor que la debida al pistón mecánico. Se observa en la tabla 1 que el modelo de RG es diferente de los resultados experimentales por un factor γ_i / γ_{Ar} , y que el cociente de las señales calculadas usando la ecuación (15) coinciden. Los datos de KB confirman el carácter isocórico del pistón térmico; la señal fotoacústica no depende de γ .

El cálculo de Δx_s en la expresión dp_m , ecuación (19), está relacionado a las condiciones de contorno mecánicas, corte y módulo de volumen de materiales de multicapas. La derivación detallada implica tratar con un set de ecuaciones de ondas elásticas, lo cual es más complicado que el cálculo de la distribución de temperatura. Afortunadamente, para muestras sólidas, la expansión térmica es suficientemente pequeña para ser despreciable comparada con la del gas, lo cual se muestra como sigue. La influencia del pistón mecánico puede ser estimada como

$$|dp_m| = \left| \frac{\tilde{n}p_{amp}}{L_g} \Delta x_s \right| \leq \left| \frac{\tilde{n}p_{amp}}{L_g} \sum_{i=0}^N \int_{l_{i-1}}^{l_i} \beta_{T,i} \tilde{\theta}_{i,s} dx \right|, \quad (20)$$

donde $\beta_{T,i}$ es el coeficiente de expansión térmica volumétrico de la capa i . Entonces,

$$\left| \frac{dp_m}{dp_t} \right| \leq \left| \frac{\tilde{n}\sqrt{2T_{amb}}a_g}{B_{N+1}} \sum_{i=0}^N \int_{l_{i-1}}^{l_i} \beta_{T,i} \tilde{\theta}_{i,s} dx \right|. \quad (21)$$

Usando ecuación (21), para la mayoría de las muestras sólidas a frecuencias de modulación menores a 20kHz, $|dp_m / dp_t|$ es menor al 1% y la fase causada por el pistón mecánico es menor a 0.1°. Así, para materiales sólidos, el efecto de pistón

mecánico puede despreciarse y la variación total de presión está sólo relacionada al efecto de pistón térmico como

$$dp = \frac{p_{amb} B_{N+1}}{\sqrt{2T_{amb} L_g a_g}} e^{j(\omega t - \pi/4)} .$$

De acuerdo a esta última ecuación, la fase de la señal fotoacústica se calcula como $Arg(B_{N+1}) - \pi/4$, y la amplitud se calcula como $\left| p_{amb} B_{N+1} / \sqrt{2T_{amb} L_g a_g} \right|$. Considerando la reflectividad de la superficie ρ , la amplitud de la variación de la presión queda $\left| (1 - \rho) p_{amb} B_{N+1} / \sqrt{2T_{amb} L_g a_g} \right|$. (22)

El pistón mecánico podría tener una contribución significativa a la señal fotoacústica en el caso de muestras líquidas. En este caso, dp_m puede calcularse usando la siguiente fórmula:

$$dp_m = \frac{\tilde{n} p_{amp}}{L_g} \sum_{i=0}^N \int_{l_{i-1}}^{l_i} \beta_{T,i} \tilde{\theta}_{i,s} dx . \quad (23)$$

ANALISIS DE LAS SEÑALES EXPERIMENTALES

A continuación se presentan los métodos para analizar los espectros obtenidos mediante transmitancia, reflectancia y respuesta fotoacústica en frecuencia.

Espectro de transmitancia

Se trata en esta sección el método desarrollado por Swanepoel³⁹ para caracterizar películas delgadas de *a*-Si:H. La situación práctica para películas delgadas sobre sustrato transparente se muestra en la figura 1a. El film tiene espesor uniforme *l* (*d*) e índice de refracción complejo $n = n - ik$, donde *n* es el índice de refracción y *k* el coeficiente de extinción, el cual puede ser expresado en términos del coeficiente de absorción β mediante la ecuación $k = \beta\lambda/4\pi$. El sustrato transparente tiene un espesor varios órdenes de magnitud mayor que el de la película, un índice de refracción *s* y coeficiente de absorción $\beta_s = 0$. El índice del aire circundante es $n_0 = 1$. Si el espesor es uniforme las múltiples reflexiones en las tres interfaces dan lugar a un espectro de interferencia cuyas franjas pueden ser usadas para calcular las constantes ópticas mencionadas.

Los picos y los valles del patrón de interferencia permiten generar las funciones envolventes; T_M curva de máximos y T_m curva de los mínimos, representadas en la figura 8b, las cuales se utilizan para calcular $n(\lambda)$ en la región de absorción media y débil, esto es cuando $\beta \neq 0$ y la absorbancia $x = \exp(-\beta L) < 1$, condiciones que se cumplen usualmente en el intervalo 700-900nm. El modelo planteado aquí sólo tiene validez en infrarrojo cercano y para películas con pequeño gap óptico. Además *n* debe ser mayor que *s*. Conocidos T_M y T_m , y bajo la aproximación de $k=0$, el índice de refracción es³⁹

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2}, \text{ donde } N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}.$$

Si *s* es constante, el ancho del patrón de interferencia ($T_M - T_m$) crece con el incremento de *n*. Para el cálculo del espesor se tiene que si n_1 y n_2 son dos índices de refracción para las longitudes de onda correspondientes a dos máximos (o mínimos) adyacentes en λ_1 y λ_2 de la ecuación $2dn = m\lambda$ el espesor está dado por $d_0 = \lambda_1\lambda_2/2(\lambda_1n_2 - \lambda_2n_1)$.

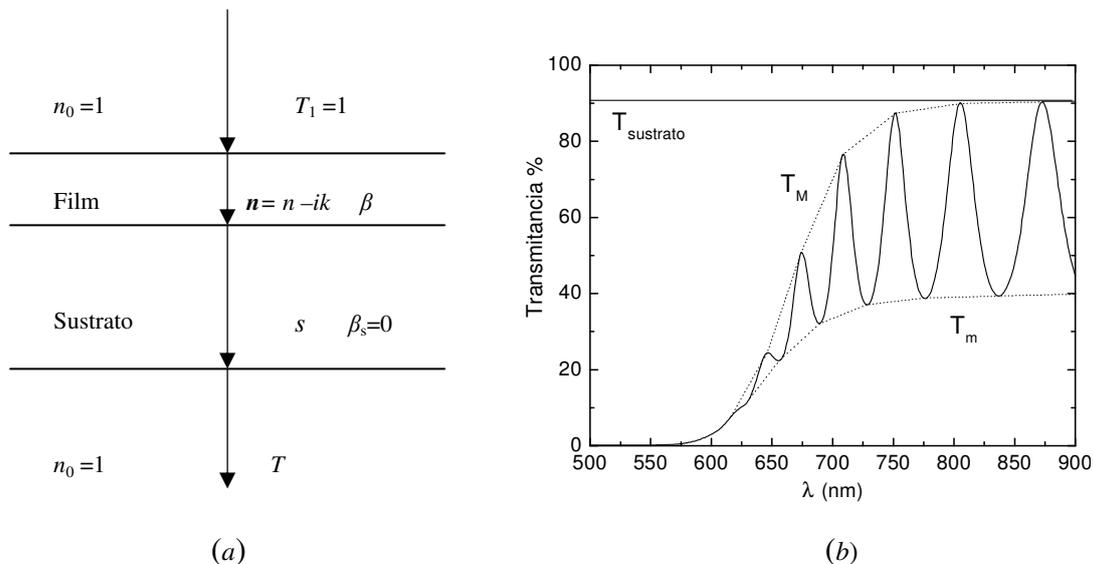


Figura 8. a) Esquema de la película delgada en sustrato transparente. b) Espectro típico de transmitancia, con T_{sustrato} constante.

Obtenido de a pares de máximos o mínimos consecutivos, para mayor precisión, el espesor se promedia, $\langle d_0 \rangle$, con este valor y el de n_1 , se obtiene un nuevo conjunto (m, λ) , aproximando los valores de m a enteros (o semienteros) según se trate de máximos (o mínimos). Para cada elemento del conjunto se recalcula un espesor utilizando nuevamente n_1 . Con el conjunto (m, λ) que dé la menor dispersión en el espesor, el que se toma como el valor definitivo, se recalcula el índice de refracción. A los datos obtenidos de este último se les ajusta la expresión⁴⁰ $n = a\lambda^2 + c$.

Con d y $n(\lambda)$ el coeficiente de absorción de la película $\beta(\lambda)$ se obtiene a partir de la absorbancia $x(\lambda)$ como³⁹

$$x = e^{-\beta d} = \frac{\left\{ E_M - \left[(E_M)^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^4) \right]^{1/2} \right\}}{(n-1)^3 (n-s^2)}, \text{ donde } E_M = \frac{8n^2 s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2)$$

Espectro de reflectancia

El espectro de reflectancia de silicio monocristalino presenta dos picos característicos en el UV, en la figura 9 se observa la reproducción teórica usando los datos de la función dieléctrica ⁴¹. Del análisis de la altura de los picos en los espectros de reflectancia de las películas de *a*-Si:H con distintos tratamientos térmicos y dopaje es posible estimar, mediante expresiones empíricas, la fracción cristalina y la calidad cristalina (Q). La fracción cristalina puede relacionarse al cociente

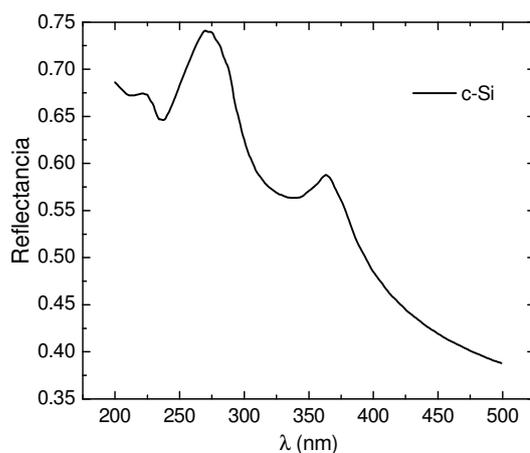


Figura 9. Reflectancia del silicio monocristalino.

$$\frac{\Delta R}{\Delta R_{c-Si}} = \frac{R_1 - R_2}{R_1^{c-Si} - R_2^{c-Si}},$$

donde R_1 y R_2 son las reflectancias medidas en $\lambda=275$ y 365 nm, y en el denominador van los valores correspondientes al silicio monocristalino, cuyas alturas de estos picos corresponden a las transiciones directas E1 y E2 respectivamente del c-Si⁴². Estas, corresponden a las transiciones ópticas interbanda en el punto X a lo largo del eje Γ -L de la zona de Brillouin^{42, 43}.

La definición del numerador ΔR ⁴⁴ en la ecuación de la fracción cristalina (Δ/Δ), está basada en el hecho de que el pico en 275nm está influenciado por la cristalinidad y la rugosidad superficial, mientras que el de 365nm es indicador de la rugosidad principalmente. Por otro lado, el factor de calidad cristalina **Q**, está definido como ⁴⁵

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

Como puede verse en la referencia correspondiente, este factor indica qué tan similar al silicio cristalino es el espectro de cada muestra.

Espectros de fotoacústica.

Solamente el cociente de amplitudes, o la relación de fase, es útil para determinar las constantes desconocidas, si φ_s es la fase medida de la muestra y φ_{REF} es la fase medida del material a ser usado como referencia, entonces la fase de la muestra será⁴⁶ $\varphi' = \varphi_s - \varphi_{REF} - 90^\circ$, con -90° fase de volumen⁴⁷ (bulk phase) y la señal será $Q' = (Q_s / Q_{REF}) Q_{T, REF} = q Q_{T, REF}$, donde $Q_{T, REF}$ es la predicción teórica de la señal de referencia y q es la señal normalizada. La señal medida de la referencia, Q_{REF} , debe estar en saturación^{21, 48}, es decir, que no debe aumentar con el coeficiente de absorción, de modo que $q \rightarrow 1$ si $\beta \rightarrow \infty$.

Es necesario encontrar un material de referencia adecuado, por lo que fueron analizados diferentes candidatos, grafito pulido, carbón granulado y negro de humo. Pero su dependencia en frecuencia varía significativamente de lo predicho en los modelos unidimensionales ($\propto \omega^{-1}$) y su fabricación manual da como resultado espesores no repetibles. En la figura 10 se observa la respuesta en frecuencia de carbón activado granulado (negro de humo), grafito pulido en bloque y silicio cristalino. A partir de 100Hz el negro de humo ajusta razonablemente a la dependencia predicha por el modelo de AMP³⁵ pero esto no sucede con el grafito. El modelo reproduce muy bien la señal del silicio cristalino que tiene una pendiente característica de -1.1.

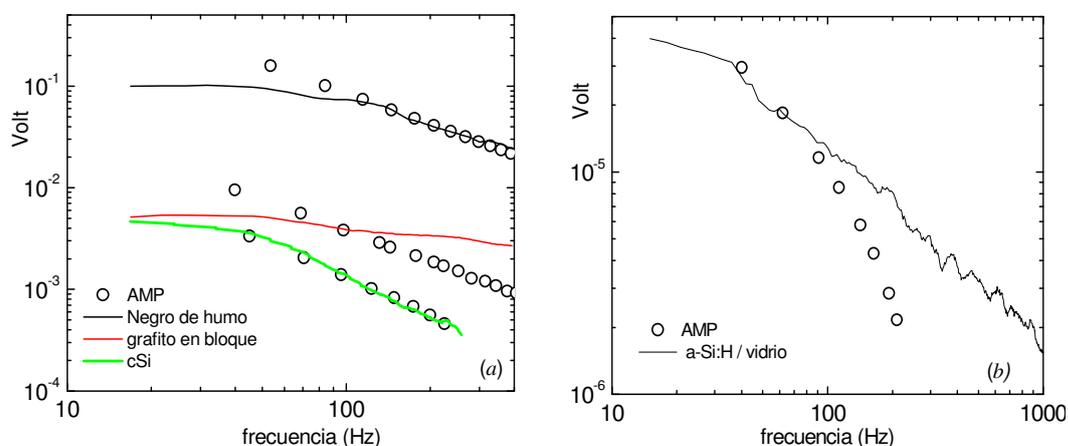


Figura 10. Comparación del modelo de AMP con las señales experimentales de: (a) grafito, negro de humo y c-Si, y (b) película de 500nm de a-Si:H sobre vidrio.

Cuando el espesor es menor que la longitud de de difusión térmica, $l \ll \mu_s$, es decir, régimen térmicamente fino, el modelo no reproduce la pendiente de las película delgadas, esta dificultad se observa en la figura 10(b).

Los modelos de RG, MW³⁶ y AMP predicen que la señal vs frecuencia debería tener una pendiente constante de -1 y un retardo de fase de -90° para todas las frecuencias donde se mantiene la condición térmicamente grueso y ópticamente opaco, esto es: $l \gg \mu_s \gg 1/\beta$, lo cual se mantiene en el rango de frecuencias estudiado para todas los materiales de referencia que no se usan como película delgada. Obviamente, los espectros en frecuencia son muy variados dependiendo del material utilizado⁴⁹ y además la fase no es constante, lo cual difiere significativamente de lo predicho. AMP concluye que la posición de la muestra afecta la señal medida, la cual es inversamente proporcional a la distancia muestra-ventana cuando la distancia es pequeña⁵⁰ (mayor a 1mm).

El método de análisis de la señal propuesto en este trabajo se basa en la utilización de las constantes térmicas conocidas de la literatura para el silicio amorfo hidrogenado en película delgada. Para ello se obtiene un factor de corrección experimental; $Q_{T, a-Si:H} / Q_{a-Si:H} = factor_{a-Si:H}$, donde $Q_{T, a-Si:H}$ es la predicción teórica de la señal mediante el modelo de HWX, y $Q_{a-Si:H}$ es la señal fotoacústica experimental del silicio amorfo hidrogenado. Se realiza el ajuste de las señales Q_s mediante la comparación $Q_{T,s} = Q_s factor_{a-Si:H}$, para encontrar las constantes desconocidas.

En este trabajo se toma el valor de la conductividad térmica como $k=1.7W/m^{\circ}C$, que está acuerdo con Cahill et al.^{51, 52} para películas de $1\mu m$ depositadas a 200°C (temperatura de sustrato)^{53, 54} y la densidad es de ^{55, 56} $2.2gr/cm^3$. El mismo no varía más allá de un 6% con el contenido de hidrógeno por lo que se supone que no hay cambio significativo en la conductividad térmica⁵⁷ con el cambio en el contenido de hidrógeno (20 - 5at%), pero sí con cambios de estructura y/o cristalización⁵⁸, esto es a temperaturas cercanas a 600°C. Para una película cristalizada la conductividad térmica es muy inferior al valor correspondiente al silicio cristalino (148W/m °C) por efecto de espesor⁵⁹. De acuerdo a la información disponible acerca de la capacidad calorífica para el $a-Si:H$ ⁶⁰, tomamos la difusividad como $\alpha = 0.0075cm^2/seg$.

La resistencia térmica de contacto es $10^{-4}Ccm^2/W$, el espesor l , y el coeficiente de absorción β , se obtienen realizando medidas de transmitancia en la región UV-VIS y ajustados mediante el método de Swanepoel. La reflectividad superficial ρ se mide directamente a 780nm para cada muestra.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

Para iniciar el análisis de los cambios en las muestras, en el proceso de recocido se siguió lo propuesto por R. Ruther et al.⁶¹, eligiendo en los escalones de recocido las temperaturas de máxima efusión del hidrógeno en los hidruros.

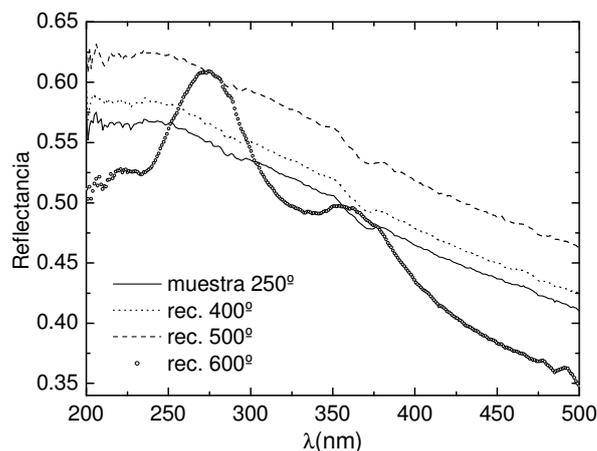


Figura 11. Espectro de reflectancia de muestra fabricada a 250°C.

Los espectros de reflectancia absoluta de las muestras sometidas a recocidos isocrónicos se muestran en las figura 11 y 12a. En la figura 11 se observa un cambio importante de la línea de base para el espectro luego del recocido 500°C con respecto a la muestra sin recocer, que indica un cambio en el índice de refracción. Esto muestra que entre 400°C y 500°C hay pérdida de hidrógeno aunque la inexistencia de los picos y ausencia de cambios en la forma de la curva de reflectancia sugiere que no hay cambios de estructura en la red de silicio. En la muestra que fue recocida a 600°C la reflectancia cambia observándose dos picos centrados a 276 y 356nm, lo que indica que la muestra está cristalizada.

En la figura 12 se muestra un análisis de la evolución de la cristalización en temperaturas cercanas a 600°C mediante reflectancia especular y RX. Lo más significativo es que luego del recocido a 550°C, el espectro de reflectancia cambia de forma mostrando modificaciones estructurales pero el espectro de RX no muestra cristalización en esa temperatura. Esta es la etapa donde reflectancia y RX no son sensibles. Además, luego de la etapa a 500°C el hidrógeno permanece pero en forma de monohidruro, ya que la efusión del dihidruro⁶² ocurre a temperaturas menores que 500°C.

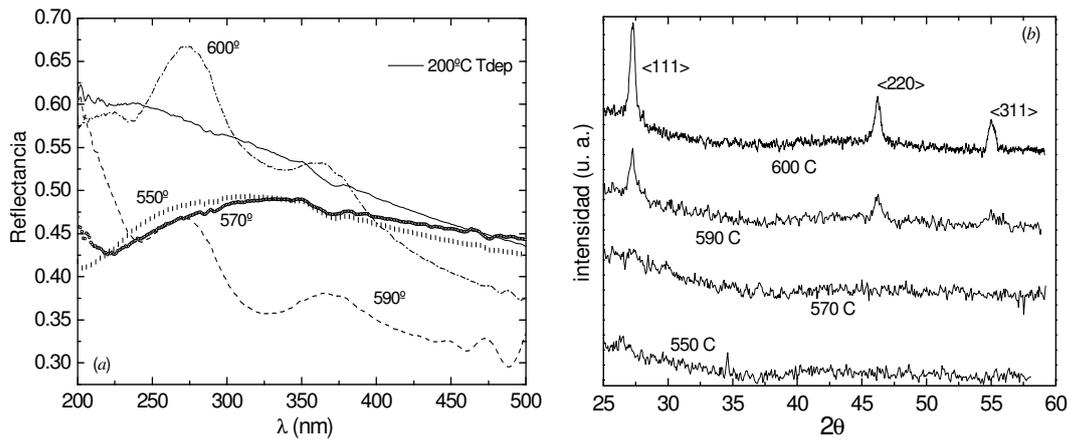


Figura 12. (a) Reflectancia en UV y (b) difracción de rayos x de muestras recocidas a temperaturas cercanas a la cristalización.

El decrecimiento en la reflectancia para bajas longitudes de onda observado tanto en la figura 12 como en la figura 11, es típico de la dispersión (scattering) de Rayleigh causado por la rugosidad superficial, la cual se incrementa como λ^{-4} (siempre que la rugosidad rms vertical de la dispersión superficial sea mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente)⁴³. El incremento en la rugosidad superficial es indicativo de cambio estructural que toma lugar con el inicio del proceso de cristalización, por lo cual la reflectancia en el UV es más sensible a cambios macroscópicos de orden superficial que las espectrometrías Raman y RX.

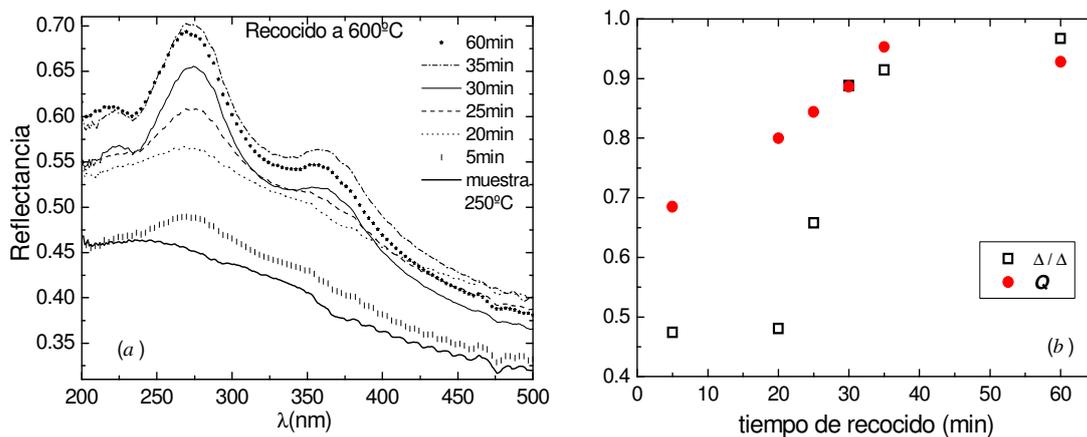


Figura 13. (a) Espectro de reflectancia a 600 C. (b) Análisis de calidad cristalina

En la figura 13 se muestran los resultados de los espectros UV en el rango de 200 a 500nm luego de recocer en forma secuenciada los filmes. Las muestras se colocaron todas juntas en un horno en atmósfera de nitrógeno a 600°C. Se tomó como referencia la reflectancia de las muestras antes de introducir las en el horno. La muestra

extraída a los 5 minutos de recocido muestra una única banda ancha con un máximo alrededor de 270nm. Esta banda como se explica anteriormente esta mostrando un cambio estructural en el silicio amorfo que puede asociarse a la etapa de nucleación. A los 20 minutos la reflectancia cambia insinuándose el segundo máximo alrededor de 370nm, para tomar forma definitiva de dos picos en la muestra extraída a los 25 minutos. Este tiempo marca el inicio de la cristalización total, debido al crecimiento de granos, siendo similares los espectros de muestras de mayor tiempo de recocido.

En la figura 13(b) se realiza un análisis cualitativo de la evolución de las muestras mediante el factor de calidad cristalina Q y la fracción cristalina $\Delta R_s/\Delta R_{cSi}$ (Δ/Δ). Hasta los 35min ambos crecen aunque la eficacia de ambas formulaciones en describir la cantidad de material cristalizado se observa al pasar de la etapa de 35min a 60min, puesto que Q desciende mientras que Δ/Δ crece. El factor de calidad cristalina Q solo compara alturas relativas de los picos por lo que es afectado por la pendiente de la línea de base, la cual cambia al continuar recociendo. Por su parte Δ/Δ nunca desciende pues la diferencia de altura de los picos cuando la muestra ya está cristalizada se mantiene constante aunque la línea de base cambie. Esto permite concluir que Δ/Δ cumple el modelo de Kolmogorov et. al., esto es: $Q \neq \Delta/\Delta = X_c = 1 - \exp(-kt^n)$.

Los espectros de RX muestran el resultado final de la cristalización y se puede realizar una estimación del tamaño de grano mediante la fórmula de Scherrer⁶³

$$L = \frac{0.9\lambda}{\omega_{1/2} \cos \theta},$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X (0.154nm en este caso) $\omega_{1/2}$ es el ancho de pico en la mitad de la altura (radianes) y θ es la mitad de 2θ en el pico correspondiente. Los tamaños de grano resultantes son 50nm (600°C) y 20nm (590°C), lo cual permite inferir acerca de la naturaleza nanocristalina de las películas resultantes luego de los recocidos.

Para corroborar los resultados obtenidos por los espectros de reflectancia, además de Rayos X se analizaron las muestras en un espectrómetro de Raman. En la figura 14 se muestran tres espectros, el primero es de la muestra sin recocer, depositada a 200°C, el segundo es el de la misma muestra luego de la etapa de recocido de 48hs a 500°C, y el tercero corresponde a 600°C donde la muestra está cristalizada. En la muestra original al ser amorfa solo se espera un pico ancho centrado en 480cm^{-1} , en la figura 14 este pico es evidente pero presenta superpuesto un pico en 520cm^{-1} , que correspondería a silicio cristalino.

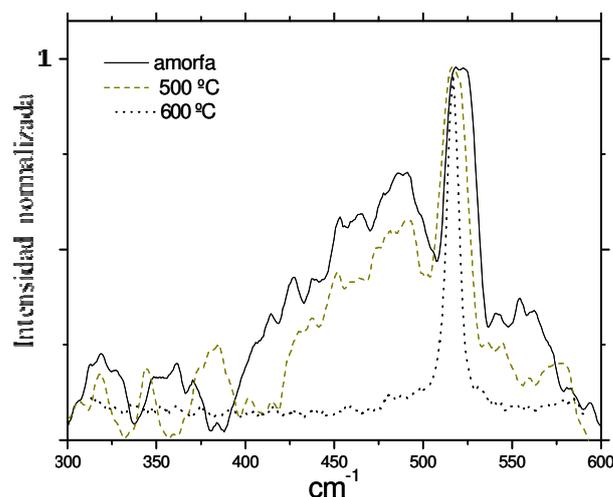
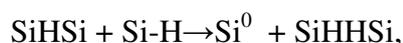


Figura 14. Espectro Raman de muestra amorfa (a -Si:H), recocida a 500°C y recocida a 600°C.

Por estudios anteriores realizados con este equipo de Raman se probó que esta señal es inducida por el propio láser del equipo⁶⁴. Al comparar los dos espectros vemos que hay una leve atenuación en torno de 480 cm^{-1} en la muestra de 500°C, el pico de 520 cm^{-1} es más delgado porque se registra material cristalizado, esto es, estructura micromorfa (nanocristal inmerso en una matriz amorfa) el efecto de la inducción es menor en este caso, y finalmente en el espectro correspondiente a la muestra recocida a 600°C la señal en torno de 480 cm^{-1} está casi a nivel de ruido y el pico de 520 cm^{-1} es el más fino confirmando que la muestra está cristalizada.

De acuerdo a Godet et al.⁶⁵, el entrapamiento del hidrógeno móvil por un fuerte enlace Si-H puede producir un enlace roto en Si trivalente y un cluster de dos enlaces Si-H, formando un “nanohuevo”, representado como SiH HSi, como se expresa en la siguiente reacción



la cual describe por qué la formación de una fase Si-H_n aparece como un paso necesario hacia la cristalización. Esta reacción química continúa con la ruptura de Si-H y la recombinación de hidrógeno atómico para formar H₂, proveyendo la energía para el reordenamiento de la red de silicio⁶⁶. Los resultados obtenidos en este trabajo pueden ser interpretados dentro de este modelo, considerando que silicio amorfo no-hidrogenado necesita ser recocido a temperaturas mayores que 600°C por más de 12hs para comenzar el proceso de cristalización. En las muestras estudiadas aquí, una alta concentración de hidrógeno da como resultado una rápida cristalización⁶⁷.

La presencia de enlaces Si-H_n induce la producción de H durante el SPC. La interacción de H y enlaces Si-H da una alta densidad de cristales minúsculos, en correspondencia con la densidad de huecos. Según la reflectancia en UV y Raman este proceso parece comenzar en la etapa de recocido de 550°C (ver figura 12a).

Los cristales diminutos (semillas) crecen en los recocidos subsecuentes hasta coalescer con sus vecinos. Esto provoca la formación del material nanocristalino de acuerdo con los datos obtenidos.

Contenido de hidrógeno

Las concentraciones de hidrógeno de las muestras, las cuales fueron hechas con diferentes condiciones de deposición respecto de las anteriores, fueron calculadas través de los espectros vibracionales obtenidos por FTIR. Se obtiene mediante la integración de la banda de absorción infrarroja a 640cm⁻¹, correspondiente al modo de oscilación wagging de los enlaces Si-H_n. La expresión $C_H = A \int \beta(\omega)/\omega d\omega$, donde la constante de proporcionalidad se toma como ⁶⁸ $A = 2.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$. El incremento de C_H, indica que una mayor fracción de hidrógeno se incorpora en la matriz amorfa, formando agrupamientos (clusters) en la superficie interior de los micro-huecos⁶⁹. La fracción restante se dispersa sobre todo el material en fase distribuida o aislada. La relación entre las dos fases puede dar el grado de desorden estructural en las muestras. En este sentido, mayor desorden indica mayor aumento de huecos en el material. El parámetro de microestructura, definido como $R^* = I_{2100}/(I_{2000} + I_{2100})$, cuantifica aproximadamente la fracción de hidrógeno que está ligado al Si y que se encuentra agrupado en la muestra⁶⁹. Aquí, I₂₁₀₀ y I₂₀₀₀ son las bandas de absorción centradas en 2000cm⁻¹ y 2100cm⁻¹ respectivamente. El modo 2000cm⁻¹ es atribuido a las oscilaciones stretching de enlaces Si-H aislados, mientras que el modo 2100cm⁻¹ toma en cuenta los di y tri hidruros. Sin embargo los grupos mono-hidruros enlazados al silicio dentro de huecos contribuyen a este modo también ⁷⁰. El parámetro de microestructura es ampliamente usado para caracterizar la calidad micro estructural del *a*-Si:H.

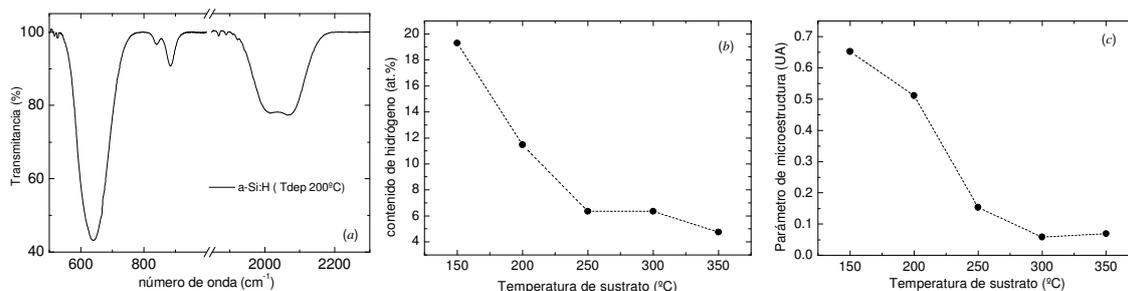


Figura 15. (a) Transmitancia de a-SiH en el infrarrojo. (b) Concentraciones de hidrógeno y (c) parámetro de microestructura para varias temperaturas de deposición.

En la figura 15 se muestra la dependencia de C_H y R^* con la temperatura de deposición. A menor temperatura de deposición mayor concentración de H, el parámetro de micro-estructura indica que el film contiene una gran proporción de hidrógeno agrupado (mayor desorden). La densidad del a-Si:H obtenido mediante PECVD decrece con C_H para porcentajes mayores a 6-8 at.%⁷¹. Para valores de C_H mayores a 8 at.% la fracción de hidrógeno agrupado se incrementa abruptamente de ~0.15 a ~0.50. Estos valores pueden indicar una importante presencia de huecos en la estructura amorfa de las muestras depositadas a alta velocidad a temperaturas inferiores a 250°C.

Subsecuentemente, a las muestras utilizadas en el análisis del hidrógeno en la figura 15, se les realizó el recocido a 600°C por un tiempo mínimo de 4hs, para analizar la etapa final de la cristalización, pues es la temperatura a la que el a-Si empieza a cristalizar⁷². Los resultados se observan en la figura 16, en donde se midió reflectancia en UV, fig. 16(a) y XRD, fig. 16(b). Estos espectros dan cuenta de la presencia de cristalización, especialmente para las muestras depositadas a menor temperatura (T_{dep}).

Las medidas de RX indican que las muestras depositadas a menor temperatura de sustrato no presentan signos de fase amorfa. La intensidad del pico (111) fue normalizada para tener en cuenta los espesores de las muestras y los espectros fueron verticalmente desplazados por claridad. La muestra depositada a 350°C no presenta signos de cristalización, para las otras <111> es la orientación preferencial⁷³.

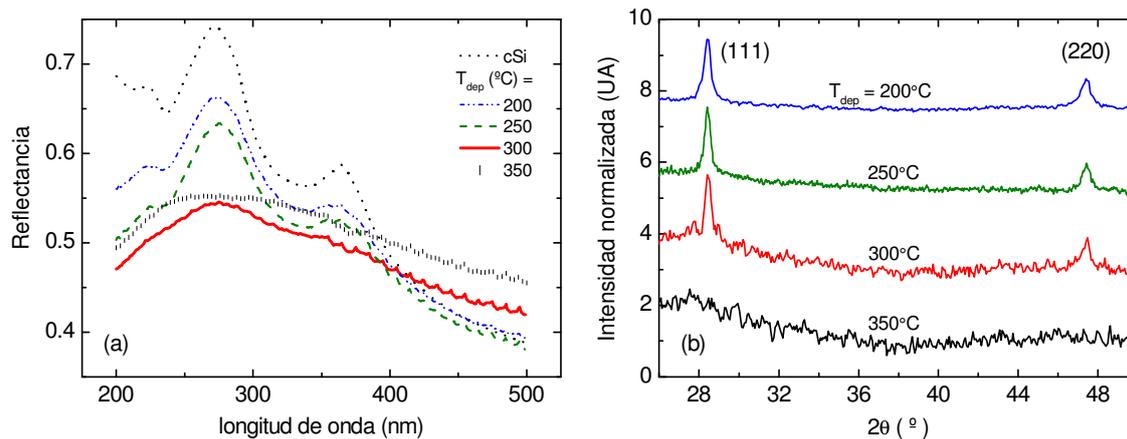


Figura 16. (a) Reflectancia especular y (b) difracción de rayos X de muestras luego del recocido a 600°C.

En cuanto al tamaño de grano los cálculos dan como resultado 24-28nm para 200, 250 y 300°C. En los tres casos la muestra es nanocrystalina.

Fotoacústica: respuesta espectral

Las mediciones de espectrometría fotoacústica tienen por objetivo analizar cambios en etapas de recocido donde se elimina el dihidruro, pues la efusión del hidrógeno influencia el mecanismo de cristalización (nucleación x crecimiento) del α -Si⁷⁴, ya que cierta cantidad de átomos de hidrógeno relaja localmente la red de Si distorsionada, a través de los enlaces H-Si los cuales promueven una deformación en la red.

En las primeras etapas del trabajo se buscó caracterizar la densidad de defectos en el gap óptico, asociado a los estados electrónicos de las películas delgadas midiendo el coeficiente de absorción resuelto en energía mediante espectrometría fotoacústica. Este procedimiento se aplica para seguir la evolución de la densidad de defectos electrónicos del silicio amorfo durante el proceso térmico de cristalización e implica una forma de análisis de la señal algo diferente.

En el caso de α -Si:H, se cumple que $\mu_s > l$, $\mu_s < \mu_\beta$, es decir las muestras son térmicamente finas pero la longitud de absorción óptica (μ_β) es mayor que la longitud de difusión térmica, esta condición es evidente en el infrarrojo debido al bajo coeficiente de absorción. El material de referencia usado, pastilla de carbón activado molido, es un sólido ópticamente opaco, esto es, $\mu_\beta \ll l$, en este caso la luz es

absorbida en una distancia pequeña comparada con el espesor, es además, térmicamente fino $\mu_s \ll l$, $\mu_s \gg \mu_\beta$, la señal es independiente del coeficiente de absorción²¹. Si Q_N es la señal medida de la referencia (negro de humo) y Q_s es la medición de la muestra, bajo las condiciones mencionadas la señal normalizada q es^{21, 48} $q(\beta) = Q_s/Q_N = \beta l$, ecuación conveniente para obtener el coeficiente de absorción en el infrarrojo pues es independiente de las constantes térmicas. El procedimiento para tratar la señal medida es, entonces:

1° la señal fotoacústica de la muestra, Q , se divide por la de una muestra de negro de humo (polvo de carbón activado prensado), cuyo coeficiente de absorción se estima en 10^6 cm^{-1} , de esta forma se evaden problemas de distribución espectral, geometría de la celda y respuesta del micrófono.

2° la señal obtenida en el punto anterior, Q/Q_N , se normaliza al punto de saturación fotoacústica, que normalmente se produce en una energía cercana al gap, $E \geq E_g$. La señal normalizada, q , cumple la condición $q \rightarrow 1$ cuando $\beta \rightarrow \infty$, o cuando $\beta l \gg 1$, donde l es el espesor de la muestra.

En la figura 17 se muestran los resultados de la señal PAS normalizada (q) para una muestra de $1,4 \mu\text{m}$ de espesor. Las señales se diferencian para energías inferiores a 2 eV y sus energías correspondiente al gap (E_g) son; 1.7 eV para $a\text{-Si:H}$, 1.6 eV para recocida 500°C y 1.1 eV para la película cristalizada.

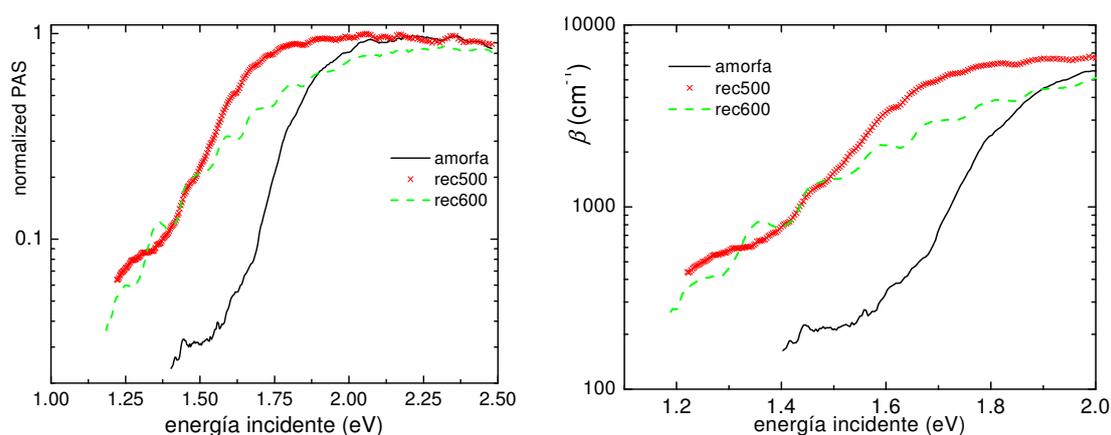


Figura 17. Respuesta espectral de una película de $a\text{-Si:H}$ en la principales etapas de recocido y coeficiente de absorción (β).

Para energías $E < E_g$, el coeficiente de absorción muestra una cola denominada borde de Urbach que se puede expresar como⁷⁵ $\beta = \beta_g e^{(E-E_g)/E_u}$, con E_u energía de Urbach. Conceptualmente, el valor de E_u es un indicador del desorden estructural de las muestras⁷⁶, y puede ser expresado como una función del cociente de la desviación media cuadrática de las posiciones atómicas causadas por el desorden estructural y la incerteza de punto cero: $X = \langle U_x^2 \rangle / \langle U^2 \rangle_0$. Originalmente el modelo de Urbach⁷⁷ y Martienssen⁷⁸ consideran $X = 0$. A partir de los resultados del coeficiente de absorción de la figura 17, las energías de Urbach aproximadas obtenidas son: 250meV (amorfa), 160meV (rec. 500°C) y 75meV (rec. 600°C), mostrando un descenso consistente con el proceso de cristalización, es decir menor E_u a mayor calidad cristalina. Sin embargo, los valores particulares de la energía de Urbach son muy grandes comparados con los valores reportados para el a -Si:H⁷⁹, aun en la muestra recocida a 600°C. Esto es a causa del problema de luz difusa (straylight) del monocromador y de que las muestras son muy defectuosas.

Por razones técnicas y condiciones de laboratorio adversas no fue posible explorar el a -Si:H en energías inferiores a 1.4eV, esto es a causa de la excesivamente baja señal fotoacústica, sin embargo la figura 17 permite sacar dos resultados significativos. Primero, saber exactamente cuál es la longitud de onda adecuada para realizar la exploración en frecuencia. Como se observa en la señal normalizada, la separación óptima de las señales más allá del error propio de la medida se encuentra en torno 1.6eV (780nm), y en este nivel la señal del amorfo no queda comprometida, es decir, no cae a nivel de ruido. Segundo, el coeficiente de absorción obtenido es consistente con los valores medidos mediante la transmitancia para muestras fabricadas en diferentes condiciones cuyos resultados se muestran en la tabla 2.

Recocidos (° C)	200	400	450	500	550	600
	(T dep.)					
β (cm ⁻¹)	1100	3200	6400	6000	5400	2600
ρ_{780nm}	0.49	0.6	0.45	0.47	0.55	0.59

Tabla 2. Datos experimentales utilizados en el ajuste.

Fotoacústica: respuesta en frecuencia

En la tabla 2 se presentan los resultados del coeficiente de absorción β y la reflectividad superficial a 780nm, ρ_{780nm} , obtenidos de las medidas de transmitancia y la reflectancia respectivamente. El espesor de la muestra es de 800nm \pm 50nm.

Una imagen ampliada de la señal experimental directa para un reducido intervalo de frecuencias se muestra en la figura 18(a), en este caso se trata de una película de 800nm. Se observa que operar con una energía incidente de 1.59eV (780nm) resulta útil para estudiar la evolución de las películas delgadas. Por el contrario, en la región visible los coeficientes de absorción son comparables en la mayoría de las etapas de recocido, por lo que las señales no se diferencian más allá del error propio de las medidas. Por otro lado, si la longitud de onda es mayor, se pierde la señal experimental del silicio amorfo.

Se observa en las curvas el ascenso moderado de la señal de la muestra recocida a 400°C respecto la de la amorfa ($T_{dep} = 200^\circ\text{C}$), en ambos casos las señales están influenciadas por el acoplamiento de vibraciones no deseadas debido a su cercanía al nivel de ruido. Tal resultado es esperable debido al bajo coeficiente de absorción⁴¹ (ver tabla 2).

La siguiente etapa, de 450°C, muestra un ascenso abrupto en la señal, consistente con el comportamiento del coeficiente de absorción. Las señales crecen en altura hasta 500°C, a partir de esta temperatura, en el α -Si:H se inicia el período de nucleación (formación de núcleos), seguido del crecimiento del grano cristalino, con el resultado final de la cristalización a 600°C. De modo que a partir de 500°C, α crece junto con k , aunque esta última es muy inferior a la de la oblea por efecto de espesor, debido a la contribución de la resistencia térmica de contacto ($R_{01} = 10^{-4} \text{ }^\circ\text{Ccm}^2/\text{W}$, muestra/vidrio). De las siguientes muestras el descenso más significativo está en la señal de la película cristalizada, este resultado experimental coincide con lo planteado en las ecuaciones (6b) (6c) (6d) del desarrollo teórico, puesto que a mayor conductividad térmica menor señal fotoacústica.

Respecto de la figura 18 es importante aclarar que la suave desviación respecto a ω^{-1} se debe a la proximidad de la frecuencia de resonancia, que solo en este caso es de 900Hz. A causa de este problema los ajustes fueron realizados hasta 150Hz y los datos usados se listan en la tabla 2.

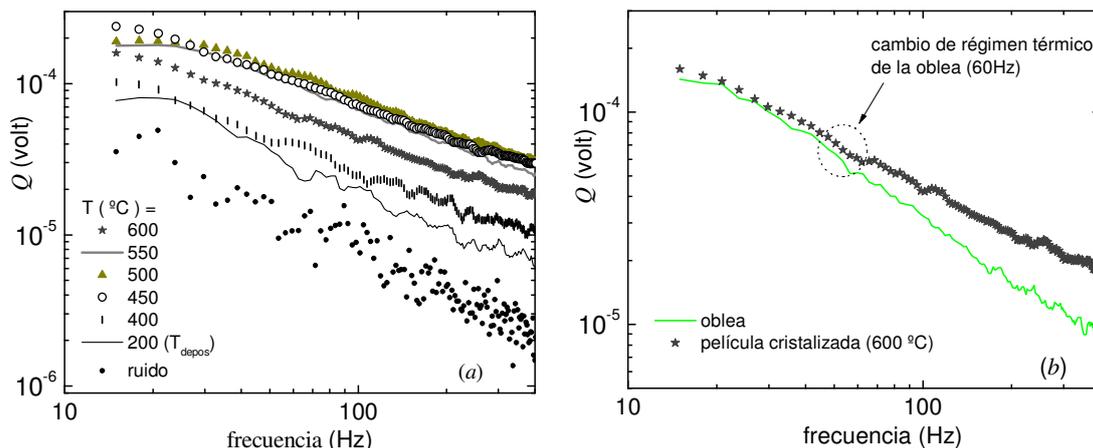


Figura 18. (a) Medidas directas de la señal fotoacústica de las muestras. (b) Comparación entre silicio cristalino (oblea) y la muestra cristalizada.

En el intervalo de frecuencias estudiado para todas las muestras con espesor l se cumple que el régimen es térmicamente fino, esto es $\mu > l$, siendo μ la longitud de difusión térmica, que se define como $\mu = (\alpha/\pi f)^{1/2}$, α es la difusividad térmica y f la frecuencia. En la figura 18(b) se comparan las señales de una muestra de silicio cristalino (oblea) de alta resistividad 500-1500 Ω cm, con la de la película delgada cristalizada. La oblea, de espesor 0.04cm, experimenta un cambio de régimen térmico en ~ 60 Hz, es decir, pasa de térmicamente fina, a térmicamente gruesa, $l > \mu$, intervalo en el cual, el efecto de bulk no puede ser ignorado. En 15-60Hz, ambos materiales están en el mismo régimen térmico.

Se debe tomar en cuenta además que en el caso de la muestra amorfa, que tiene menor coeficiente de absorción, la distancia en la que la mayor parte de la luz es absorbida es comparable con el espesor es $l \approx \mu_\beta = 1/\beta$. Además, se cumple que $l \ll \mu$ en todo el intervalo de frecuencias estudiado. A pesar de que las conductividades térmicas del vidrio Schott® borofloat ($k_0 = 0.012$ W/cm°C) y del a -Si:H (0.017W/cm°C) son similares, la señal fotoacústica de las películas delgadas es más sensible al coeficiente de absorción y a la difusividad que a la conductividad térmica.

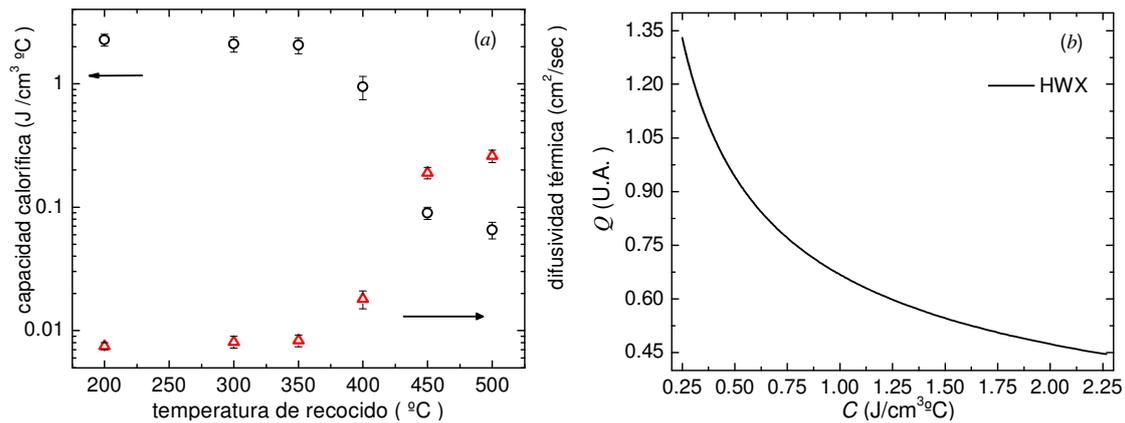


Figura 19. (a) Resultados del ajuste del modelo de HWX para la difusividad α y cálculo de la capacidad calorífica $C=k/\alpha$. (b) Señal fotoacústica en función de la capacidad calorífica en el modelo de HWX.

En la figura 19(a) se muestran los resultados de los ajustes hasta 150Hz utilizando la ecuación (22) del modelo de HWX descrito anteriormente. El salto en la difusividad en 450°C es de un orden de magnitud y causa el crecimiento abrupto en la señal observado en la figura 18(a), por lo que la capacidad calorífica exhibe un descenso en una temperatura mayor que 400°C, temperatura de máxima efusión del dihidruro^{67, 80, 81}.

De acuerdo a una interpretación termoelástica macroscópica, la señal PA puede escribirse como $Q \approx (B_v/C_p)(1-10^{-A})E_0$ ⁸², donde B_v es el coeficiente de expansión volumétrico, C_p la capacidad calorífica, A la absorbancia óptica de la muestra y E_0 energía de los fotones incidentes. Los resultados experimentales de las figuras 18 y 19(a) son consistentes con esta formulación, y con el modelo de HWX, puesto que el descenso de C_p provoca el salto en Q , tal como se observa en la figura 19(b), además reafirman la hipótesis de que la conductividad térmica no varía en forma significativa hasta 500°C. Alcanzada esta etapa, continúa la efusión del hidrógeno ligado como monohidruro dando comienzo al período de nucleación.

Con objeto de observar nuevamente y con más detalle el efecto en la difusividad se seleccionó una muestra nueva de espesor comparable. La figura 20(a) muestra los resultados de los espectros en frecuencia obtenidos en una muestra de 900nm de espesor, en este caso se realizaron los recocidos para un intervalo de temperaturas intermedias en torno del salto observado en la figura 19(a). Ahora la cámara está libre de resonancia hasta 1000Hz.

De la figura 20(b) se observa que a frecuencias mayores a 70Hz se observa un muy buen acuerdo entre la pendiente de la señal experimental con la correspondiente a la de la curva teórica obtenida a partir de los datos conocidos de la muestra. Esta es una condición indispensable para realizar los ajustes, los cuales se obtuvieron a partir de los datos de la tabla 3. La figura 20(c) muestra el salto en la difusividad, aquí es también cercano a un orden de magnitud entre 415 y 475°C.

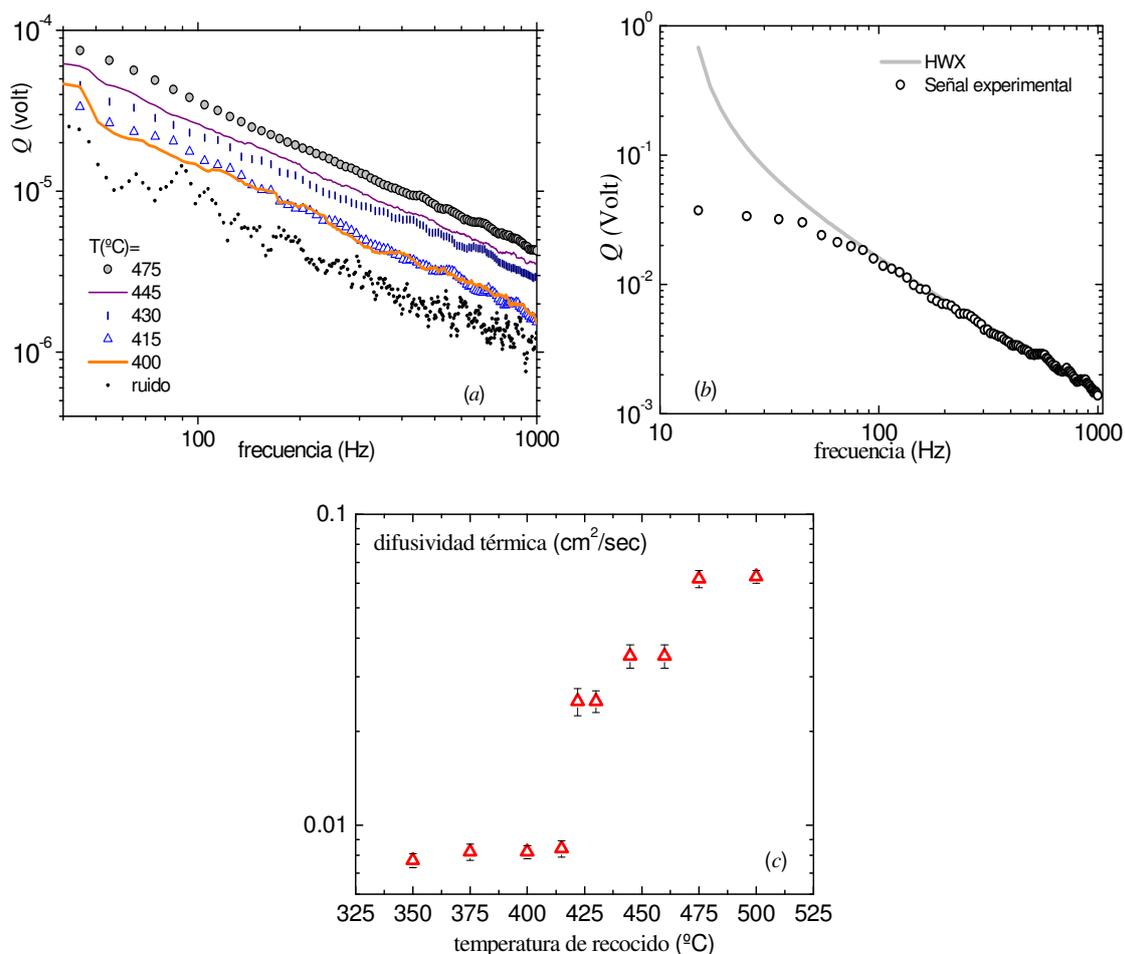


Figura 20. (a) Señales experimentales en una película de 900nm para principales temperaturas. (b) Comparación entre la señal experimental directa y el modelo de HWX. (c) Resultado de los ajustes de la difusividad térmica.

Espesor	900nm										
Etapas recocido (°C)	200	350	375	400	415	422	430	445	460	475	500
β_{780nm} (cm ⁻¹)	900	1800	1600	2300	2400	2200	4600	5600	6000	5800	5600
ρ_{780nm}	0.51	0.26	0.39	0.4	0.4	0.47	0.35	0.3	0.32	0.29	0.35

Tabla 3. Datos experimentales utilizados en el ajuste.

Aunque el coeficiente de absorción crece significativamente en 430°C no es la causa del incremento en la altura de la señal, esto se observa en las últimas cuatro etapas en la tabla 3, pues los coeficientes de absorción son comparables pero la señal sube. Teniendo en cuenta que la conductividad térmica es constante, la única variable dinámica es la difusividad.

La conductividad térmica puede expresarse como $k = \frac{1}{3}C(v\lambda)$ ⁸³, donde C es la capacidad calorífica, v es la velocidad del fonón y λ es el camino libre medio del fonón, MFP (phonon mean free path). Por lo que la difusividad térmica es sensiblemente dependiente de la estructura de enlaces en las aleaciones de silicio¹⁹. El mayor MFP lo tiene la oblea, en el caso de la película cristalizada a 600°C el MFP está limitado por el borde de grano, y para el silicio amorfo es del orden de la distancia interatómica, en este caso, $\alpha = \frac{1}{3}(v\lambda) = \frac{1}{3}(v\lambda^2)$, donde ν es la frecuencia de fonón ($\sim 10^{13}\text{s}^{-1}$).

El cambio observado en la capacidad calorífica implica un cambio directo en la difusividad térmica. Esto significa que en el término $v\lambda$, el camino libre medio λ cambia, indicando una alteración en el orden de corto alcance provocado por el acomodamiento de enlaces luego de la efusión del di-hidruro, luego de lo cual el contenido de hidrógeno disminuye considerablemente a valores inferiores a 5at. %⁶⁷.

Observando la figura 20 y considerando los resultados previos de la figura 16, es posible inferir que la temperatura a la cual se produce el salto en la capacidad calorífica, sea mayor a menor contenido inicial de H (o a mayor temperatura de deposición).

Análisis termodinámico

Tratándose de un experimento hidrostático formado por una sola sustancia de masa constante, se tiene un sistema de dos variables independientes: V y T . La entalpía se define como $H=U+PV$, si el sistema experimenta un proceso infinitesimal desde un estado de equilibrio inicial a otro estado de equilibrio final, se tiene $dH= \delta Q+VdP$, donde $\delta Q=dU+PdV$, es el calor de intercambio con el foco térmico a presión constante. De modo que la entalpía en un proceso isobárico es igual al calor transferido. La capacidad calorífica a presión constante se obtiene como $C_p = (dH/dT)_p = (\delta Q/dT)_p$ ⁸⁴. La capacidad calorífica se obtiene aquí como $C_p=C=k/\alpha$, los resultados se muestran junto a la entalpía en la gráfica 21.

La entalpía permite decidir cuándo una reacción química sucede espontáneamente bajo determinadas condiciones. Simplemente se compara la suma de las entalpías de los productos de la reacción con la de los reactantes: $\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactantes}}$. Desde el punto de vista de los enlaces presentes en el material, los reactantes son $\text{Si}^0 + \text{SiSi} + \text{SiH}_n + \text{H}_2$ y el producto de la reacción es $\text{Si}^0 + \text{SiSi} + \text{SiH}$. Por simplicidad $H_{\text{reactantes}} = H^0(P_0, T_0) = 0$ ⁸⁵.

Aunque se trata de un proceso irreversible, en el que no se realiza trabajo PV , la película de $a\text{-Si:H}$ aumenta su entalpía por que no es una reacción espontánea, por lo tanto $\Delta H > 0$. El hidrógeno alcanza un nuevo estado de equilibrio en la matriz del silicio amorfo mediante un proceso térmicamente activado. Esta energía de activación es necesaria para que se produzca un ΔC_p , y se puede estimar mediante la gráfica 21(b); se alcanza la transición en $\sim 480 \text{J/cm}^3$ y, en aprox. 530J/cm^3 se elimina el H_2 y se completa la etapa de incubación.

En ausencia de trabajo δW se cumple que $\Delta H = \delta Q = \delta Q_{\text{irr}}$ por lo que la relocalización de enlaces está dada por un intercambio de calor irreversible con el medio. δQ_{irr} se interpreta en este caso como una variación de la energía interna, por lo que de acuerdo a la segunda ley $T\Delta S > \delta Q_{\text{irr}}$ ^{84, 86}.

Es importante aclarar que la energía de activación cambiará si los recocidos no son escalonados y si se cambia la temperatura de deposición, puesto que en cada etapa el contenido inicial de hidrógeno es determinante.

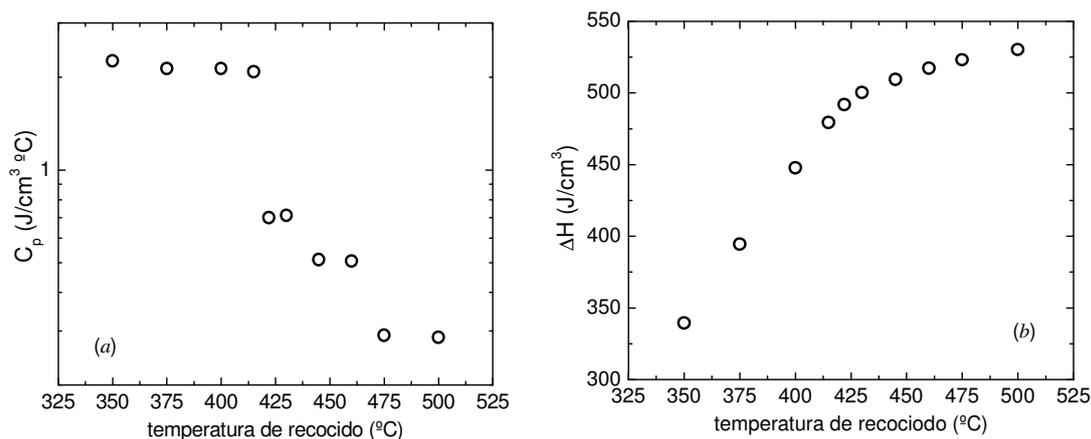


Figura 21. (a) Capacidad calorífica $C=k/a$. (b) Entalpía.

De acuerdo a la figura 21 el proceso no presenta discontinuidad en H (variable extensiva) es decir, no hay entalpía de cambio de fase (o calor latente), ni en la derivada de H , el C_p es continuo, y además la temperatura crítica, definida como la del

punto de inflexión de la curva $C_p(T)$, depende de la velocidad de calentamiento/enfriamiento (la anchura del proceso también, y va de unos 5°C a 50°C). Este comportamiento del material es una pseudotransición que se conoce con el nombre de transición *vítrea*⁸⁷.

Aunque se da comúnmente en macromoléculas ($M < 10 \text{ kg/mol}$) fibras, PVC, polipropileno, etc., cualquier sustancia puede presentarse en estado vítreo (estados sólidos metastables) y por tanto sufrir transiciones vítreas (p.e. el hielo se hace vítreo a 143°K y el etanol a 95°K). Se ha intentado estudiar teóricamente la estabilidad de muchos modelos moleculares, pero es demasiado complicado porque los modelos han de ser como mínimo bidimensionales, ya que se ha demostrado que en un conjunto unidimensional de partículas no pueden aparecer discontinuidades sea cual sea la ley de fuerzas. La temperatura crítica, es decir, la temperatura de transición vítreo (T_g)⁸⁸, es aquella a la que el tiempo medio de relajación del sistema se hace igual al tiempo de observación, está claro que T_g dependerá con la velocidad con la que se calienta el sistema. Por lo tanto, cuanto menor sea la velocidad de calentamiento, menor será T_g , ya que el tiempo de observación es del orden de la inversa de la rampa de ascenso de T .

De acuerdo a Remes et al.⁵⁶, la densidad de masa del α -Si:H con bajo contenido de defectos, obtenido por diferentes técnicas de deposición, decrece con el incremento del contenido de hidrógeno. Se mostró que una reconstrucción de los enlaces Si-Si a $T \approx 430^\circ\text{C}$, lleva a decrecer el espesor e incrementar la densidad 3% para un material con 9at% de hidrógeno. La meta-estabilidad en α -Si:H involucra un reacomodamiento de los enlaces del Si a gran escala.

Un cambio tal en la densidad implica un cambio marginal en el calor específico, definido como $C_{\text{esp}} = C_p/\rho$. Aún si se considera un aumento extremo en la densidad, digamos 6%, de acuerdo a los resultados de este trabajo, en el intervalo de temperatura de la transición se cumple que $\Delta C_{\text{esp}} \approx \Delta C_p$. Esto refuerza el principio de que en una transición vítreo el cambio de densidad, y por tanto, de volumen, es despreciable⁸⁹.

El nuevo estado de equilibrio alcanzado por el hidrógeno, para $T > T_g$, se atribuye a la fortaleza del enlace covalente Si-H. El hidrógeno termina en enlaces colgantes (dangling bond) en el α -Si, removiendo los estados del gap asociados con los defectos nativos. El hidrógeno abre la débil reconstrucción de enlaces asociados a los espacios vacíos y se adhiere a los átomos de silicio, así, se sustituye cada uno de esos largos enlaces Si-Si por dos enlaces Si-H. Ya que este enlace es muy fuerte y sus

niveles enlazante-antienlazante están más separados que en los enlaces Si-Si, los estados introducidos por los enlaces Si-H se encuentran en energías externas a la región del gap de la matriz amorfa. El efecto de todo esto es acabar con la mayoría de los estados electrónicos en el gap los cuales son introducidos por los defectos de origen del *a*-Si.

Hay tanto hidrógeno en las películas delgadas ($\text{Si}_{1-x}\text{H}_x$) que el material puede ser visto como *silicio-hidrógeno de aleación vidriosa* (silicon-hydrogen glassy alloy)⁹⁰, pero es silicio amorfo “electrónicamente limpio”. Al barrer los estados del gap, derivados de las desviaciones estructurales respecto de la red continua aleatoria tetraédrica, hay un aspecto adicional del H. La pérdida primaria del orden de corto alcance reside en la distribución de ángulos de enlace en torno del valor típico de la estructura tetraédrica. El hidrógeno entra en la red y la cambia. La coordinación covalente en $\text{Si}_{1-x}\text{H}_x$ no es mayor a 4, pero, $z = 4-3x$, donde z es la coordinación promedio; $z(\text{Si})=4$, $z(\text{H})=1$. Con esta reducción en la coordinación, la red covalente es menos restringida que la de *a*-Si puro. Como resultado la tensión de ángulo de enlace en *a*-Si:H es menor que en *a*-Si.

Para observar si la reflectancia es capaz de acusar cambios en las muestras en torno de la temperatura crítica (T_g), se presenta en la figura 22 la reflectancia total en el UV. No se observan cambios significativos hasta la etapa de 550°C, previa a la cristalización. Aunque no presenten los picos característicos de cristalización, sí difieren respecto del amorfo.

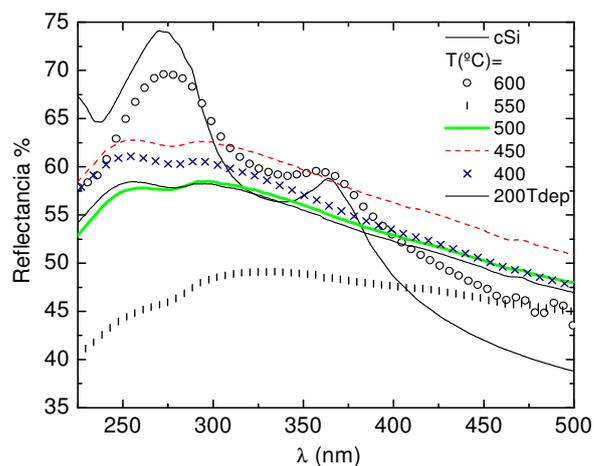


Figura 22. Espectros de reflectancia en UV

El espectro correspondiente a 450°C muestra una elevación de la señal respecto del amorfo. La diferencia en los espectros del amorfo, 400 y 450°C se debe al descenso en el índice de refracción registrado por la transmitancia, el cual en

aproximación $\lambda \rightarrow \infty$, arroja 3.4, 3.2 y 2.7 respectivamente. No hay cambio de forma en los espectros hasta la muestra recocida a 550°C. Estos espectros se analizan según los dos picos prominentes localizados a 275nm y 360nm respectivamente, correspondientes a las transiciones ya descritas. El espectro correspondiente a 550°C muestra un descenso significativo en torno de 273nm posición relacionada a la cristalinidad y rugosidad, con lo que indica un cambio en la matriz amorfa. El espectro de la muestra recocida a 600°C, indica cristalización con un factor de calidad cristalina de 0.97.

Un resultado significativo e inesperado se obtiene al analizar el índice de refracción n_0 ($\lambda \rightarrow \infty$) de las muestras analizadas en la figura 20. En el intervalo en el cual la difusividad sube se observa un descenso en n_0 , los resultados se muestran en la gráfica 23. Para una mejor visualización se dejan sólo los espectros de transmitancia más significativos, los mismos fueron repetidos varias veces para descartar un efecto instrumental. De acuerdo al análisis de Swanepoel, indicado en el capítulo anterior, una disminución en la amplitud de la transmitancia, $(T_M - T_m)$ mínimo, indica un descenso en el índice de refracción. El mismo no puede ser ajustado directamente del modelo debido a que el error es excesivamente grande.

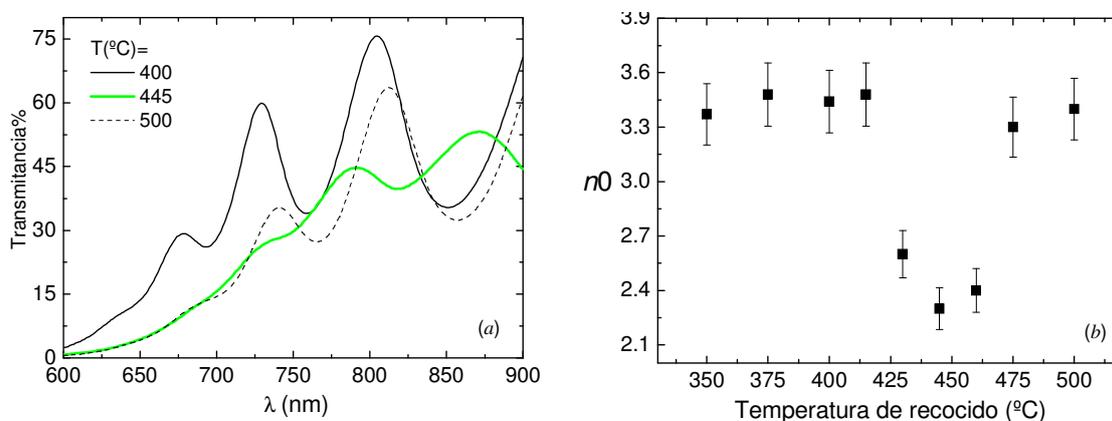


Figura 23. (a) Espectros de transmitancia más representativos. (b) Índice de refracción n_0 obtenido a partir de los espectros de transmitancia.

El método para calcular n_0 se basa en la utilización de los espectros de las muestras amorfas y/o recocidas hasta 400°C, cuyos ajustes dan índice de refracción y espesor (l) con exactitud. Cuando la amplitud descende, se selecciona el valor de m que reproduce del espesor obtenido previamente y mediante la ecuación $2nl = m\lambda$ (o $2nl = (m+1/2)\lambda$, para mínimos) se obtiene el valor de n en cada pico, n_0 será por supuesto el obtenido en el pico (o mínimo) de mayor longitud de onda $n=n_0$.

Efecto de sustrato

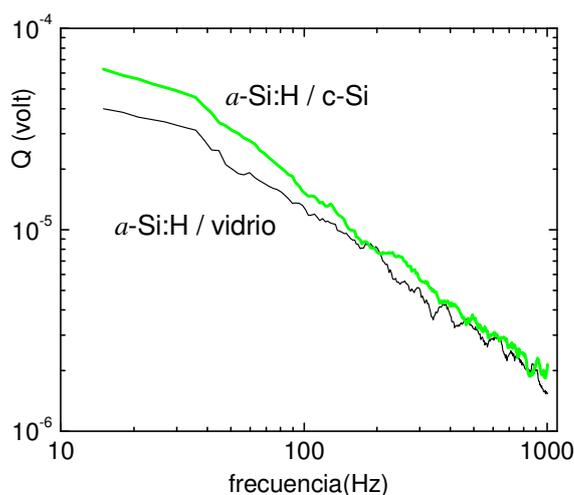


Figura 24. Comparación de señales experimentales de una misma muestra depositada sobre vidrio y oblea simultáneamente.

En el intervalo de frecuencias estudiado para todas las muestras analizadas aquí se cumple que el régimen es térmicamente fino, esto es $\mu \gg l$. Debido a esta condición es importante estudiar la influencia del sustrato por lo que se depositó una película de 500nm sobre una oblea de silicio cristalino y sobre vidrio, la respuesta en frecuencia se observa en la figura 24.

Se debe tomar en cuenta que en el caso de la muestra amorfa, que tiene menor coeficiente de absorción ($\sim 1000\text{cm}^{-1}$), la distancia en la que luz es absorbida $\mu_{\beta} = 1/\beta$, es comparable con el espesor. A pesar de que las conductividades térmicas del vidrio ($k_0 = 0.012\text{W/cm}^{\circ}\text{C}$) y del $a\text{-Si:H}$ son similares, para la energía incidente y la potencia utilizada la diferencia en las señales es despreciable.

Podría esperarse un resultado diferente en la medición experimental directa, con técnicas de contacto, de la conductividad térmica en caso de varíe el sustrato⁵⁹, si se utilizan diferentes materiales como soporte (backing), a saber: vidrio SiO_2 ($1.46\text{W/m}^{\circ}\text{C}$), arseniuro de galio GaAs ($54\text{W/m}^{\circ}\text{C}$), o silicio cristalino ($148\text{W/m}^{\circ}\text{C}$), este último tiene una conductividad térmica 100 veces superior a la del $a\text{-Si:H}$, por lo que es la opción de soporte más adecuada para estudios térmicos. Sin embargo, en nuestro caso, la dificultad experimental es la escasa adherencia de las películas delgadas, lo cual provoca la destrucción de las muestras antes de etapa final de recocido a 600°C .

Recocidos en vacío

A continuación se presentan resultados de recocidos escalonados realizados en vacío para las mismas temperaturas propuestas anteriormente.

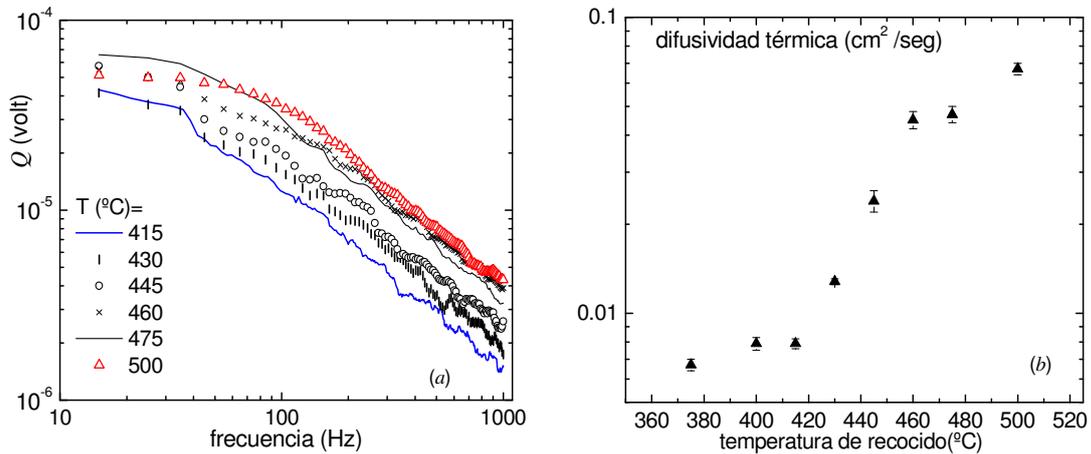


Figura 25. (a) Señales experimentales en una película de 500nm para principales temperaturas, (b) resultado del ajuste de la difusividad térmica.

En la figura 25 se observa los resultados de la medidas fotoacústicas en muestras recocidas en vacío, a una presión aproximada de 10^{-7} Torr, durante un período de 6hs en cada etapa. Al igual que en los recocidos anteriores la rampa es de 1°C/min y se realiza para las mismas temperaturas de la figura 20. El pequeño hombro observado en ascenso de la difusividad se produce a una temperatura de 460°C, en este caso los cambios se producen en el mismo intervalo de temperaturas pero con mayor suavidad.

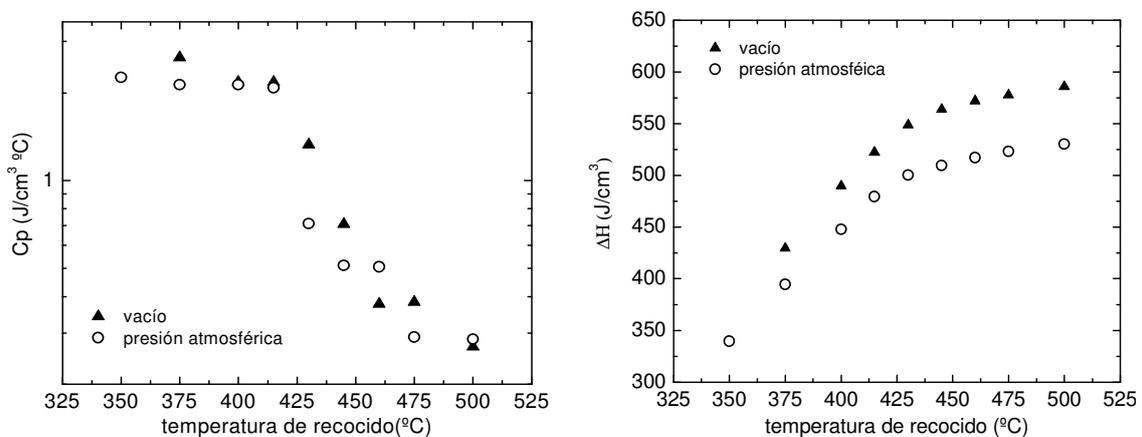


Figura 26. Comparación de C_p y la entalpía en recocidos en vacío y a presión atmosférica.

En la figura 26 se realiza una comparación de la entalpía obtenida anteriormente (figura 21) y la correspondiente a los recocidos en vacío. Al colocar las muestras en vacío se realiza un trabajo PV negativo, $\delta W_{PV} < 0$, de modo que la comenzar los recocidos la entalpía inicial en vacío es menor que la de presión atmosférica, $H_{vac}^0 < H_{atm}^0$ definida como cero anteriormente. Por lo tanto $\Delta H_{vac} > \Delta H_{atm}$.

Como indica Angell⁸⁹, la mayoría de los fenómenos observados en una transición vítrea, cambio en calor específico, coeficiente de dilatación, etc., no son sino la consecuencia de que el sistema sale del equilibrio termodinámico en algún punto del experimento. Se ha establecido experimentalmente que no hay cambio de volumen ni calor latente en una transición vítrea. Esto implica que la entropía es una función continua en torno del punto de transición. Sin embargo el cambio de pendiente en la entalpía se traduce en un cambio muy rápido en C_p (figura 26).

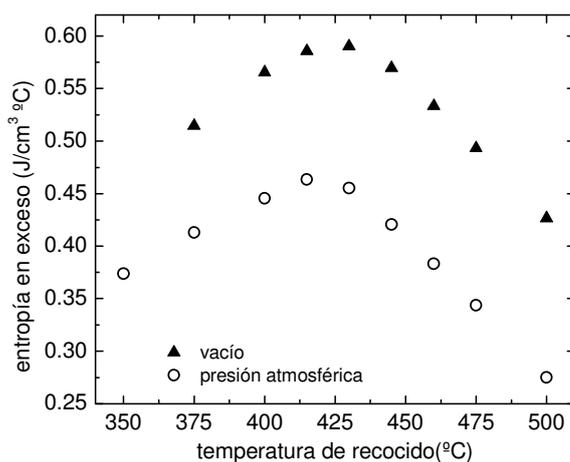


Figura 27. Comparación de la entropía en exceso en recocidos a presión atm., y en vacío.

La entropía es una de las magnitudes extensivas más importantes en termodinámica, útil como indicador de procesos fuera del equilibrio. En la figura 27 se ha graficado la entropía en exceso del a -Si:H con respecto al silicio cristalino obtenida mediante la ecuación: $\Delta S = S_{aSi:H} - S_{cSi} = \int (\Delta C_p / T) dT$. De ser sistemas igualmente organizados, este exceso sería igual a cero. El hidrógeno (o los enlaces Si-H) “solidifica” a una fase vidriosa, que al alcanzar un nuevo estado de equilibrio provoca el descenso de la entropía. Se observa además que el cambio es menos abrupto en vacío, la temperatura crítica pasa de 420°C a P_0 a 430°C en vacío, y se cumple que $\Delta S_{vac} > \Delta S_{atm}$.

En general ocurre que un ΔC_p muy grande en la transición implica un cambio grande en el coeficiente de dilatación ($\Delta\alpha$). Por analogía a lo que pasa en las transiciones de fase de equilibrio, se ha intentado relacionar entre si las variaciones de las distintas magnitudes en las proximidades de la temperatura de transición vítrea (T_g). Esta temperatura depende de la velocidad de enfriamiento/calentamiento y también de la presión, por lo que se ha probado experimentalmente que cumple la relación de Ehrenfest: $dT_g/dP=VT\Delta\alpha/\Delta C_p$. aunque esta expresión es útil en transiciones liquido-vidrio, en el caso del a -Si:H en película delgada no se puede aplicar, pues no se cumple la hipótesis de que la entropía es constante a lo largo de la línea de $T_g(P)$. De acuerdo al resultado mostrado en la figura 27, $S_{T_g}(P) \neq \text{cte}$.

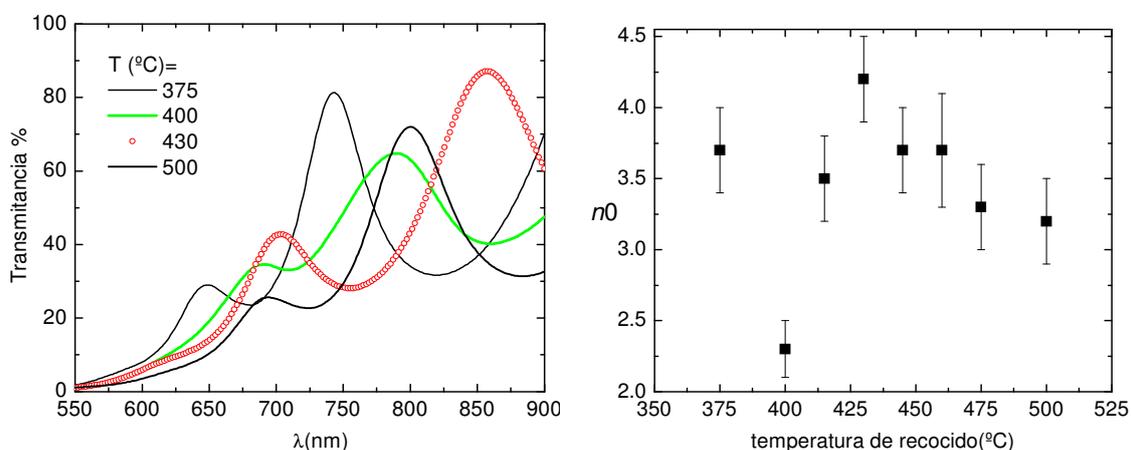


Figura 28. (a) Espectros de transmitancia más representativos. (b) Índice de refracción n_0 obtenido a partir de los espectros de (a).

Respecto del índice de refracción el descenso más significativo se produce solamente en la etapa de 400°C. Los resultados se observan en la figura 28. El comportamiento de las transmitancias es más errático que en el caso de los recocidos a presión atmosférica.

De la información termodinámica obtenida anteriormente se puede estimar la energía libre de Gibbs, una cantidad de suma importancia en procesos químicos a $P=\text{cte}$. El cambio en la energía libre se define como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y se debe a dos procesos bien diferenciados; reacomodamiento del hidrógeno (difusión) + efusión del hidrógeno. El resultado de la energía libre se muestra en a figura 29.

De acuerdo a la figura 27, en vacío, el proceso de deshidrogenación es de mayor entropía, por lo que el desorden estructural es mayor, esto favorece la formación

y distribución de enlaces Si-H, y como consecuencia, también la cristalización⁶⁷. Esto permite explicar porqué en etapas de recocido de 6hs en vacío se obtiene una temperatura crítica T_g similar a la obtenida en las etapas de 48hs a presión atmosférica.

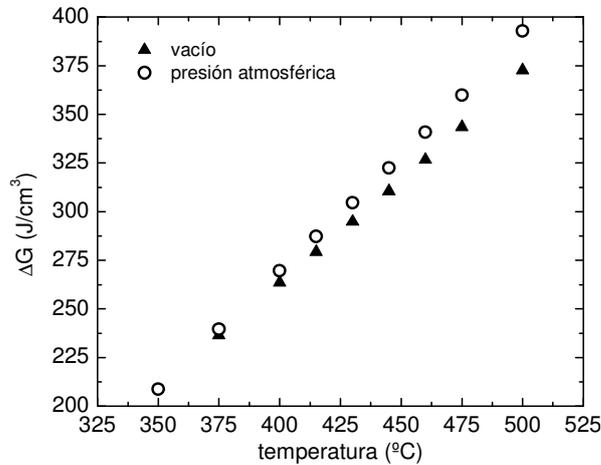


Figura 29. Comparación de la energía libre de Gibbs en recocidos a presión atm. y en vacío.

Para analizar la posible diferencia entre la efusión del hidrógeno a presión atmosférica y bajo vacío, se realizaron medidas de transmitancia en el infrarrojo para observar cambios en la cantidad de hidrógeno ligado luego de los recocidos. Con este objetivo se depositó una muestra de *a*-Si:H de espesor 500nm sobre oblea de alta resistividad 500-1500Ωcm. El experimento consiste en recocer en forma simultánea y a la misma temperatura, una muestra en vacío (10^{-6} Torr), y otra a presión atmosférica, ambas piezas de la misma muestra. El esquema del sistema se muestra en la figura 30. El mismo posee una configuración similar a los recocidos realizados previamente, solo que en este caso el tubo mayor está abierto en ambos lados permitiendo en un extremo el ingreso de nitrógeno y el otro la inserción de un tubo de vacío de menor diámetro.

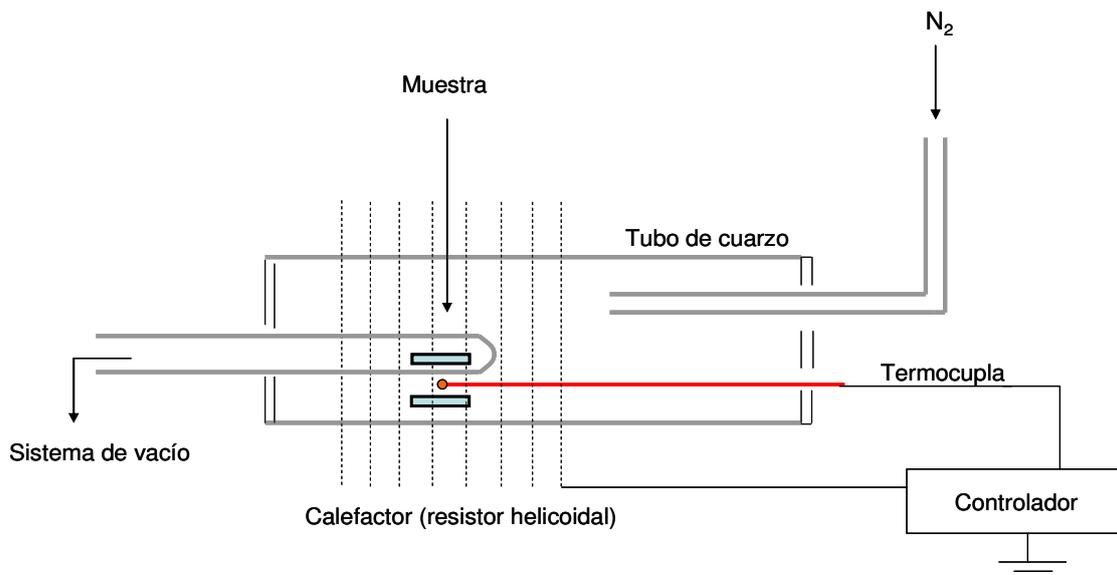


Figura 30. Esquema experimental del sistema para recocidos simultáneos en vacío y a presión atmosférica.

Mediante transmitancia en IR, es posible observar cambios en la cantidad de H luego de los recocidos. Los resultados se muestran en la figura 31. Como puede observarse a partir de los picos característicos de los enlaces Si-H_n, la evolución de la cantidad de hidrógeno es muy similar en ambos casos, tanto en el pico de 640cm⁻¹ como en el de 2000 y 2100cm⁻¹ no hay diferencia apreciable entre las muestras luego de cada etapa de recocido. Este efecto se debe a que la efusión en ambos casos está limitada por la desorción superficial. Es esperable que se formen moléculas de H₂ en todo el volumen durante la desorción, pero el proceso de recombinación superficial de hidrógeno atómico móvil es una reacción de distinto orden que la anterior y es el proceso dominante⁹¹.

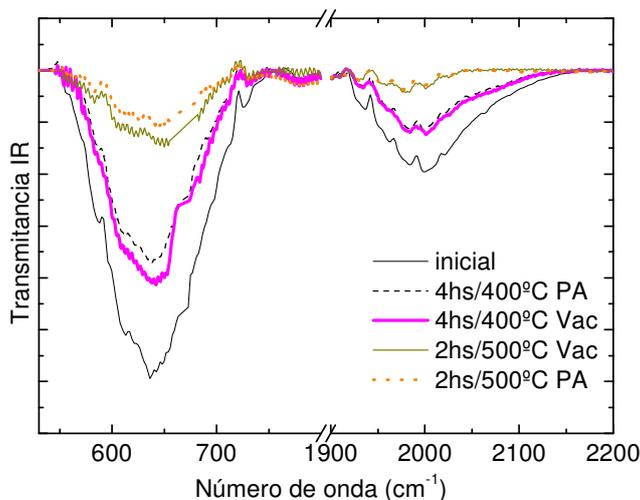


Figura 31. Comparación de transmitancia en IR para dos piezas de una muestra recocidas en vacío y a presión atmosférica simultáneamente en el mismo horno.

Aunque es difícil evaluar el cambio en los parámetros cinéticos debidos al cambio de presión, no se trata de un solo proceso sino de un solapamiento de procesos con diferente ΔG .

La presión a la que las muestras son fabricadas, 0,6Torr, es muy superior a la correspondiente a los recocidos en vacío, de modo que, aunque no se está en las hipótesis del modelo de Ehrenfest es razonable suponer que el coeficiente de dilatación cambia, es decir, $\Delta\sigma \neq 0$, por lo tanto, la adherencia de las películas al sustrato es menor. El movimiento del hidrógeno dentro de la muestra no es el mismo en vacío que a presión atmosférica puesto que el coeficiente de difusión es diferente, definido de acuerdo al modelo de Arrhenius $D = D_0 \exp(-E_D/kT)$ con E_D energía de difusión. Los resultados sugieren que se trata de un proceso de efusión limitado por la desorción superficial y no por la difusión.

En contraparte el modelo de vidrio de hidrógeno extendido⁹² asume que los enlaces débiles del silicio se reconfiguran solamente en una escala local debido a la difusión del hidrógeno. Esta es la raíz de la diferencia en las energías libres de la fig. 29. Los resultados de la figura 31 son consistentes con la figura 29 si se considera que la variación de energía libre es solamente debida a la efusión del hidrógeno como proceso químico predominante. Pero es importante aclarar que el horno utilizado para realizar los recocidos a P_0 no tiene la función de ser hermético y aún en atmósfera de N_2 es difícil evitar oxidación en la superficie de la muestra.

Recocidos no escalonados

Es importante observar que ocurre si el recocido no es escalonado. Para ello, dos piezas adicionales pertenecientes a la muestra de 900nm fueron colocadas en distintas etapas en el transcurso de los recocidos escalonados: una en la etapa de 400°C y otra en la de 460°C, dichas piezas no tuvieron tratamiento térmico previo. El resultado de la difusividad se observa en la figura 32(a).

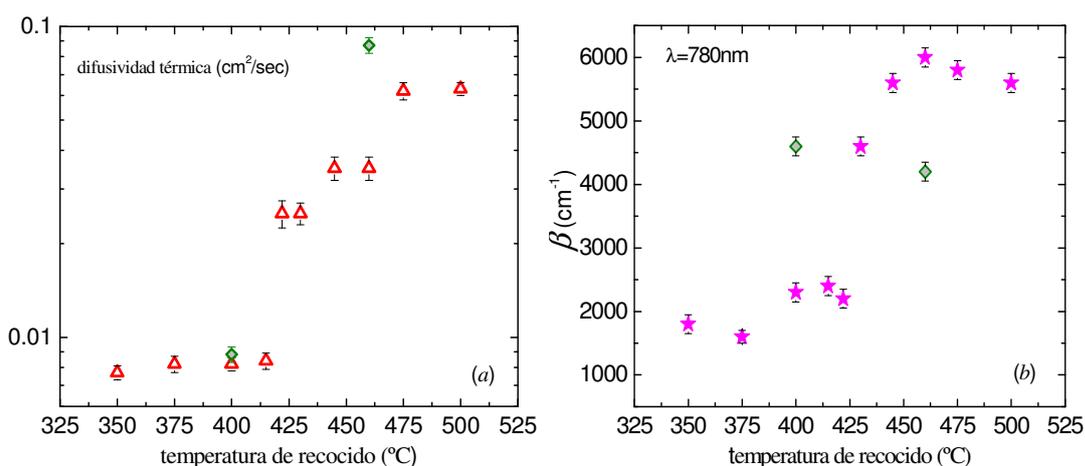


Figura 32. Comparación de la difusividad (a) y, coeficiente de absorción (b) en los recocidos escalonados y no-escalonados.

Al recocer directamente a una temperatura mayor que la temperatura vítrea (T_g) el salto en la difusividad es mayor, esto permite concluir que el resultado de las constantes térmicas depende del contenido inicial de hidrógeno al momento de recocer a $T > T_g$. Sin embargo, si la temperatura de recocido es menor, la difusividad no cambia en forma apreciable, esto no es el caso para las constantes ópticas. En la figura 32(b), se muestra el coeficiente de absorción, éste, al igual que el índice de refracción, es totalmente distinto si la forma de recocer cambia.

Difusividad en silicio amorfo no hidrogenado

Hasta aquí se ha analizado la participación del hidrógeno como único responsable de la transición vítrea, pero aún queda observar lo que ocurre con la película delgada en ausencia de hidrógeno.

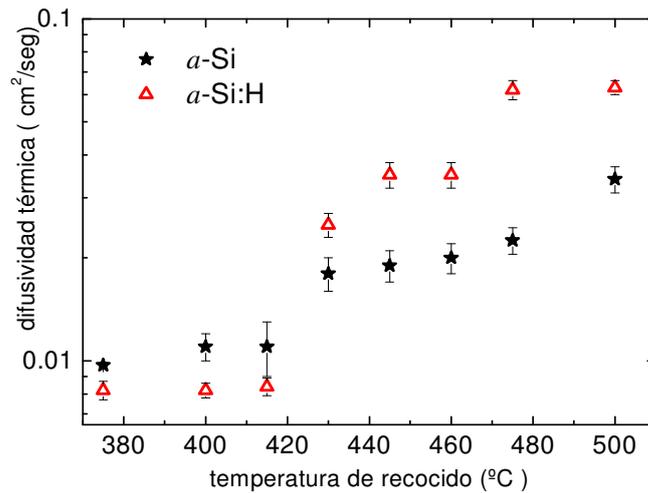


Figura 33. Comparación de la difusividad entre una muestra hidrogenada y una no-hidrogenada.

Aunque no es objetivo de este trabajo estudiar el *a*-Si, se realizó una prueba a título comparativo con una muestra de silicio amorfo sin hidrogenar obtenida mediante sputtering RF (sin campo magnético) a una temperatura de deposición de 200°C con espesor aproximado de 800nm. Los datos iniciales del *a*-Si requeridos para los ajustes son $\alpha = 0.0097\text{cm}^2/\text{seg}$, $\rho = 2.3\text{gr}/\text{cm}^3$, $k=2.25\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$.

La figura 33 muestra el resultado de comparar la muestra hidrogenada con la no-hidrogenada. Al igual que en el caso hidrogenado se produce un salto en torno de 425°C, aunque sea menos significativo, este resultado muestra que los enlaces Si-Si participan de la transición en la misma temperatura T_g . En otras palabras, el *a*-Si presenta estado vítreo en torno de 425°C, pero como la movilidad del hidrógeno es mayor, el efecto del vidrio de hidrógeno amplifica la transición.

CONCLUSIONES

La técnica de espectrometría fotoacústica fue usada para caracterizar las películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado durante sucesivos recocidos a diferentes temperaturas. Mediante el uso del modelo teórico de Hu et al.³² (HWX) se ajustó la difusividad térmica, del *a*-Si:H depositado sobre vidrio mediante PECVD.

Se encontró que existe un salto en la señal fotoacústica, el cual se debe a la difusividad, dado que la conductividad térmica no cambia apreciablemente durante el período de incubación y representa una transición vítrea, en la que ΔC_p cambia en un factor 10. De acuerdo a N. Budini et al.⁶⁷, la temperatura de transición T_g , $\sim 425^\circ\text{C}$ está relacionada a la efusión del hidrógeno y el reordenamiento de los enlace Si-H. En las experiencias en vacío se obtiene una temperatura de transición vítrea similar, un ΔC_p más suave pero ocurre en el mismo intervalo de temperaturas, no es así con las constantes ópticas pues el comportamiento anómalo del índice de refracción ocurre antes de la transición.

De la respuesta fotoacústica en frecuencia se concluye que en la disposición experimental de este trabajo el efecto de un sustrato no absorbente (vidrio) es despreciable.

Los recocidos escalonados dan valores de difusividad diferente respecto de los recocidos directos a $T > T_g$.

Los enlaces Si-Si contribuyen a la transición, pues el *a*-Si presenta estado vítreo en torno de 425°C , pero en menor medida que el hidrógeno.

El proceso de efusión del hidrógeno a presión atmosférica es el mismo que a baja presión debido a que el cambio en la energía libre es el mismo, el cambio en la entropía es mayor, por lo tanto en vacío todo proceso dependiente del tiempo ocurre más rápidamente (incubación, nucleación y cristalización).

La reflectancia en UV y difracción de rayos x son técnicas sencillas y efectivas para monitorear procesos de cristalización aunque sólo indican cambios significativos respecto del amorfo en las muestra de 550 y 600°C , esta última completamente cristalizada. Por esta razón, la espectrometría fotoacústica ha demostrado ser una potente herramienta analítica para detectar cambios estructurales

donde las técnicas convencionales de reflectancia en UV, difracción de rayos x y espectrometría Raman, no tienen alcance resolutivo.

El material amorfo preparado a partir de la descomposición de silano por un plasma de alta potencia contiene un alto porcentaje de hidrógeno. Para cristalizar este silicio es necesario eliminar el hidrógeno mediante tratamientos térmicos. Para que el proceso no sea de larga duración se realizaron recocidos a temperaturas de máxima efusión para cada hidruro.

Si bien esta técnica de recocido escalonado hasta los 600°C es la recomendada en la literatura para obtener un silicio policristalino de tamaño de grano mayor a un micrón, en nuestro caso conduce a un silicio nanocristalino.

Mediante el uso combinado de espectroscopia de reflectancia, Raman y Rayos X, se pudo establecer que durante la etapa de recocido a 500/550°C, la efusión del hidrógeno como monohidruro, deja atrás núcleos de silicio cristalino, que al ser recocido a 600°C crecen rápidamente hasta tocarse entre sí, interrumpiendo el crecimiento.

PROYECCIONES FUTURAS

Se busca realizar comparaciones cualitativas respecto de la transición vítrea en muestras con distintos dopajes, estudiar la cristalización inducida por metales, en muestras sometidas a procesos térmicos a presión atmosférica y a baja presión.

Utilizando diluciones de diborano (B_2H_6) o fosfina (PH_3) en silano, para obtener material dopado tipo p o tipo n, respectivamente, se propone relacionar estas capas presentes en una celda con de la evolución en estructuras mediante espectrometría fotoacústica.

Una alternativa para obtener mejor control sobre los parámetros de cristalización, aún usando α -Si:H, es el uso de concentraciones pequeñas de contaminantes apropiados para inducir cristalización. En particular se ha encontrado que inducen cristalización metales como el Al y el Ni.

Analizar el problema de la interdifusión o migración no deseada, por lo que se requiere de la asistencia de RTA (Rapid Thermal Annealing), o recocidos en varias etapas.

Estudiar la anomalía en el índice de refracción en torno de la transición vitrea mediante técnicas alternativas como XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)⁹³ y/o EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), que permitan una observación más precisa de la efusión del hidrógeno, y la configuración de los enlaces Si-H. Si bien ambas técnica dan información superficial de cómo están ligados un elemento con otro (XPS) y la distancia a primeros vecinos (EXAFS)^{94, 95}, aun hay que investigar si las características observadas en la superficie se extienden en profundidad. Para ello, NMR (Nuclear Magnetic Resonance) es una técnica útil, pues permite estudiar la muestra con mayor profundidad y analizar la microestructura de los enlaces Si-Si y la clusterización de los hidruros^{96, 97}.

ANEXO

Listado de publicaciones

- ✓ Chapter 8; “Polycrystalline silicon thin films on glass for photovoltaic applications”, N. Budini, J. A. Schmidt, F. M. Ochoa, P. A. Rinaldi, R. D. Arce, R.H. Buitrago.
Book; Advances in Materials Science Research.
Nova Science Publishers ISBN 978-1-61209-821-0 vol 7 2011.
- ✓ “ n^+ polycrystalline silicon thin film emitter used as a seed layer for solid phase epitaxy”, N. Budini, R. H. Buitrago, J. A. Schmidt, G. Risso, P. A. Rinaldi, R. D. Arce 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Valencia, España (2010) 3543–3545.
- ✓ Influence of microstructure and hydrogen concentration on amorphous silicon crystallization. N. Budini, P.A. Rinaldi, J.A. Schmidt, R.D. Arce, R.H. Buitrago. Thin Solid Films, vol 518, 2010, pp5349.
- ✓ Nickel induced crystallization of amorphous silicon.
J. A. Schmidt, N. Budini, P. Rinaldi, R. D. Arce, Buitrago, R.H.
J. Phys.: Conf. Ser. Vol. 167, 2009.
- ✓ Large-grained oriented polycrystalline silicon thin films prepared by nickel-silicide-induced crystallization.
J. A. Schmidt, N. Budini, P. Rinaldi, R. D. Arce, R. H. Buitrago.
J. Crystal Growth vol 311, 2008, pp54.
- ✓ AFA Estudio del proceso de cristalización en películas delgadas de a-Si:H mediante reflectancia en UV. P. Rinaldi, R. R. Koropecki, R. H. Buitrago, ANALES, vol19, p187-190, 2007.

- ✓ CONAMET/SAM Cristalización inducida por níquel de silicio amorfo.
J. A. Schmidt, P. Rinaldi, N. Budini, R. Arce y R. H. Buitrago,
Santiago de Chile, ANALES, Oct. 2008.
- ✓ EU-PVSEC Solid Phase Silicon Epitaxy on Large Grained Polycrystalline Seed
Layers. Buitrago R. H., Schmidt J. A., Budini N., Rinaldi P., Benvenuto A. &
Arce R., Proceedings, p2514-2516, 2009, Hamburgo, Alemania.
- ✓ ICANS`09 Thin Polycrystalline Silicon Films on Glass Obtained by Nickel-
Induced Crystallization of Hydrogenated Amorphous Silicon,
Schmidt J. A., Budini N., Rinaldi P. Arce R. and Buitrago R. H.
Utrecht, Holanda.

Congresos

- ✓ 92^a Reunión Nacional de Física, *AFA*, Estudio del proceso de cristalización en
películas delgadas de a-Si:H mediante reflectancia en UV,
P. Rinaldi, R. R. Koropecski, R. H. Buitrago Salta. Sept. 2007.
- ✓ 93^a Reunión Nacional de Física, *AFA-SUF*: Diseño y construcción de un sistema
de medición de coeficiente de absorción para semiconductores mediante
espectrometría fotoacústica.
P. Rinaldi, R. Urteaga, L. Acquaroli, R. R. Koropecski, R. Arce, R. H. Buitrago,
Universidad Nacional de Buenos Aires. Sept. 2008.
- ✓ 94^a Reunión Nacional de Física, *AFA*: Optimización de espectrómetro
fotoacústico para medición de coeficiente de absorción en semiconductores .
P. Rinaldi, L. Acquaroli, R. R. Koropecski, R. H. Buitrago,
Universidad Nacional de Rosario. Sept. 2009.

REFERENCIAS

- ¹ Robert A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- ² M. Cutrera, R.R. koropecski, A. M. Gennaro and R. Arce, *Phys. Rev. B* **35**(1987)1442.
- ³ M.A. Green, P.A. Basore, N. Chang, D. Clugston, R. Egan, R. Evans, D. Hogg, S. Jarnason, M. Keevers, P. Lasswell, J. Sullivan, U. Schubert, A. Turner, S.R. Wenham, T. Young, *Solar Energy* **77**, 857 (2004).
- ⁴ T. Repmann, B. Sehrbrock, C. Zahren, H. Siekmann, B. Rech, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90**, 3047 (2006).
- ⁵ L. Carnel , I. Gordon, D. Van Gestel, K. Van Nieuwenhuysen, G. Agostinelli,G. Beaucarne, J. Poortmans, *Thin Solid Films* **511**, 21 (2006).
- ⁶ Li Xudong, Xu Ying, Wang Wenjing, Shen Hui, Zhao Yuwen, Ma Benkun, *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* May 11-18, (2003) Osaka, Japan.
- ⁷ M.Terry, A. Straub, D. Inns, D. Song, A. Aberle. *Appl. Phys Lett.* **86** (2005)172108.
- ⁸ Armin Averle, *Journal of Crystal Growth* **287**, 386 (2006).
- ⁹ S. I. Muramatsu, Y.Minagawa, F.Oka, T.Sasaki, Y.Y azawa, *Sol.Ener g. Mater. Sol.Cells* 74 (2002) 275.
- ¹⁰ A. H. Mahan, B. Roy, R.C. Reedy, D.W. Ready, D.S. Ginley, *J. Appl. Phys.,* **99** (2006)23.
- ¹¹ G. Huang, Z. Xii, D. Yang., *J. Vacuum* (en prensa).
- ¹² S. Jia, H. Ge, X. Geng, Z. Wang, *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, **62** (2000)201.
- ¹³ E. Korin, R. Reif, B. Mikic, *Thin Solid Films*, **167**(1988)101.
- ¹⁴ R.B. Iverson, R. Reif, *J. Appl. Phys.* 62, (1987) 1675.
- ¹⁵ G. Ivlev, E. Gatskevich, V. Cháb, J. Stuchlík, V. Vorlíček, J. Kočka, *Appl. Phys. Lett.*75 (1999)1498.
- ¹⁶ S. Y. Yoon, S.J. Park, K.H. Kim, J. Jang, *Thin Solid Films* 383 (2001) 34.

- ¹⁷ J. A. Schmidt, N. Budini, P. Rinaldi, R. D. Arce, R.H. Buitrago, *J. Crys. Growth* **311**(2008)54.
- ¹⁸ M. Rohde, *Thin Solid Films*, **238** (1994) 199-206.
- ¹⁹ S. Chattopadhyay, L. C. Chen, C. T. Wu, K. H. Chen, J. S. Wu, Y. F. Chen, G. Lehmann and P. Hess, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 332.
- ²⁰ A. Rosencwaig, *Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley, New York, 1980.
- ²¹ A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 64.
- ²² M. Vaněček, J. Kočka, J. Stuchlík, A. Tříška, *Solid State Comm.* **39**(1981)1199.
- ²³ J. A. Schmidt and F. A. Rubinelli, *J. Appl. Phys.* **83**(1998)339.
- ²⁴ J. A. Schmidt, R. D. Arce, R. R. Koropecski and R. H. Buitrago, *Phys. Rev. B* **59**(1999)4568.
- ²⁵ J. A. Schmidt, R. Arce, R. H. Buitrago and R. R. Koropecski, *Phys. Rev. B* **55**(1997)9621.
- ²⁶ K. Abe, H. Okamoto, Y. Nitta, Y. Tsutsumi, K. Hattori and Y. Hamakawa, *Philosophical Magazine B* **58** (1988)171-184.
- ²⁷ R. R. Koropecski, J.A. Schmidt and R. D. Arce, *J. Appl. Phys.* **91**(2002)8965.
- ²⁸ A. Dussan, J. A. Schmidt, R. D. Arce, R. H. Buitrago, R. R. Koropecski, *Thin Solid Films* **449**(2004)180.
- ²⁹ G. Amato and F. Fizzotti, *Phys. Rev. B* **45** (1992)14108.
- ³⁰ R. R. Koropecski, R. D. Arce, R. H. Buitrago, C. Bittencourt, F. Alvarez, *Thin Solid Films* **295** (1997)287-294.
- ³¹ M. Wolf and D. Cahen, *Solar Cells*, **27**, 247 (1989).
- ³² H. Hu, X. Wang, X. Xu, *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 3953.
- ³³ A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley (1984).
- ³⁴ W. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 19.
- ³⁵ L. C. Aamodt, J. C. Murphy and J. G. Parker, *J. Appl. Phys.*, **48** (1977) 927.
- ³⁶ F. A. McDonald and G. C. Westel, *J. Appl. Phys.* **49** (1977) 2313.
- ³⁷ F. A. McDonald, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 123 (1980).
- ³⁸ P. Korpium and B. Buchner, *Appl. Phys. B: Photophys. Laser Chem.*, **30** (1983) 121.

- ³⁹ R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. **16** (1983)1214.
- ⁴⁰ E. C. Freeman and W. Paul, Phys. Rev. B **20** (1979) 716.
- ⁴¹ E. D. Palik, *Handbook of Optical Constant of Solids*, Vol. 1, Academic Press (1998).
- ⁴² D. Greenaway, G. Harbeke, *Optical properties and band structure of semiconductors*, Ed. Pergamon Press (1970).
- ⁴³ G. Harbeke, L. Jastrzebski, J. Electrochem. Soc. **137** (1990) 696.
- ⁴⁴ 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, J. Cryst. Growth **56** (1982) 281.
- ⁴⁵ A. Straub, P. I. Widenborg, A. Sproul, Y. Huang, N. Harder, A. G. Aberle, J. Cryst. Growth **265** (2004) 168.
- ⁴⁶ H. Wang, H. Hu and X. Xu, Trans. ASME, J. Heat Transfer **123** (2001)138.
- ⁴⁷ B. R. Kiland, M. W. Urband and R. A. Ryntz, Polymer **41** (2000)1597.
- ⁴⁸ S. Yamasaki, H. Okushi, A. Matsuda, H Oheda, N. Hata and K. Tanaka, J. J. Appl. Phys. **20** (1981) L665.
- ⁴⁹ R. Jones and J. F. McClelland, Appl. Spectrosc. **55** (2001) 1360.
- ⁵⁰ R. O. Carter III and S. L. Wright, Appl. Spectrosc. **45** (1991) 1101.
- ⁵¹ D. G. Cahill, M. Katiyar and J.R. Abelson, Phys. Rev. B **50** (1994) 6077.
- ⁵² X. Liu, J. L. Feldman, D. G. Cahill, R. S. Crandall, N. Bernstein, D. M. Photiadis, M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 035901.
- ⁵³ B. L. Zink, R. Pietri and F. Hellman, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 055902.
- ⁵⁴ H. Wada and T. Kamijoh, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L648.
- ⁵⁵ O. Renner and J. Zemek, Czech J. Phys. B **23** (1973) 1273.
- ⁵⁶ Z. Remes, M. Vaněček, A. H. Mahan and R. S. Crandall, Phys. Rev. B **56**(1997)56.
- ⁵⁷ Zhengxing Huang, Zhenan Tang, JunYu, Suyuan Bai, Physica B **404** (2009) 1790-1793.
- ⁵⁸ J. Bodzenta, Chaos, Solitons & Fractals, **10**(1999)2087.
- ⁵⁹ S. Volz, X. Feng, C. Fuentes, P. Guéring and M. Jaouen, International Journal of Thermophysics **23** (2002) 1645.

- ⁶⁰ S. Moon , Mutsuko Hatano, Minghong Lee ,C. P.Grigoropoulos, International Journal of Heat and Mass Transfer **45** (2002) 2439–2447.
- ⁶¹ R. Ruther, J. Livingstone, N. Dytlewski, Thin Solid Films, **310** (1997)67.
- ⁶² H. Kim, K. Lee, J. Lee, Thin Solid Films **302** (1997) 17.
- ⁶³ B.D. Cullity & S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Ed., Prentice-Hall Inc. (2001).
- ⁶⁴ B. Concari, R. H. Buitrago, Semiconductor Science and Technology, **18** (2003) 864.
- ⁶⁵ C. Godet, N. Layadi, P. Roca, I Cabarrocas, Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 3146.
- ⁶⁶ A. Fontcuberta, I. Morral, P. Roca, I. Cabarrocas, J. Non-Cryst. Solids **299/302** (2002) 196.
- ⁶⁷ N. Budini, P.A. Rinaldi, J. A. Schmidt, R. D. Arce, R H. Buitrago, Thin Solid Films **518** (2010) 5349.
- ⁶⁸ M. H. Brodsky, M. Cardona, J. J. Cuomo, Phys Rev. B **16** (1977) 3556.
- ⁶⁹ J. D. Ouwens, R. E. I. Schropp, Phys. Rev. B **54** (1996) 17759.
- ⁷⁰ A. H. M. Smets, W. M. M. Kessels, M. C. M. Van De Sanden, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 1547.
- ⁷¹ X. Jiang, B. Goranchev, K. Schmidt, P. Grünberg, K. Reichelt, J. Appl. Phys. **90** (1990) 6772.
- ⁷² J. Robertson, J. Appl Phys. **87** (2000) 2608.
- ⁷³ S. Y. Yoon, S. J. Park, K. H. Kim, J. Jang, C. O. Kim, J. Appl. Phys. **87** (2000) 609.
- ⁷⁴ M. Cuniot, J. Diximer, P. Elkaim, E. Bardet, J. E. Boureé, 12th European Photovo. Solar Energy Conf., H. S. Stephens and Associates, Ámsterdam, the Netherlands, (1994) 1819.
- ⁷⁵ Kurik M V, *Phys. Status Solidi a* **8** (1971) 9.
- ⁷⁶ Cody G D, Tiedje T, Abeles B, Brooks B and Goldstein Y., *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981)1480.
- ⁷⁷ Urbach F., *Phys. Rev.* **92** (1953)1324
- ⁷⁸ Martienssen W., *J. Phys. Chem. Solids* **2** (1957) 257.
- ⁷⁹ R. N. Kré, M. L. Moussé, Y. Tchétché, F. X. D. Bouo Bella, B. Aka and P. A. Thomas, International Journal of the Physical Sciences **5** (2010) 675-682.

- ⁸⁰ Hiromasa Ohmi and Kiyoshi Yasutake, *Appl. Phys. Lett.* **91**(2007)241901.
- ⁸¹ N. P. Kherani, B. Liu, K. Virk, T. Kostas, F. Gaspari, W. T. Shmayda, S. Zukotynski, and K. P. Chen, *J. Appl. Phys.* **103**(2008)024906.
- ⁸² J. O. Tocho, R. Ramírez, and J. A. Gonzalo, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991)1684.
- ⁸³ Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed. Wiley & Sons (1996).
- ⁸⁴ M Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, Aguilar (1990).
- ⁸⁵ W. Greiner, L. Neise, H. Stocker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer (1997).
- ⁸⁶ B. Linder, *Thermodynamics and Introductory Statistical Mechanics*, Wiley-Interscience (2004).
- ⁸⁷ G. Höhne, W. Hemminger, H-F. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry, An Introduction for Practitioners*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg (1996).
- ⁸⁸ K.D. Maglic, A. Cezairliyan, V.E. Peletsky, *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods*, Vol. 1, Plenum Press, New York (1984).
- ⁸⁹ Angell, C. A.; Ngai, K. L.; McKenna, G. B.; McMillan, P. F.; Martin, S. W. *App. Phys. Rev.* **88** (6) (2000)3113–3157.
- ⁹⁰ R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley- Interscience (1998).
- ⁹¹ W. Beyer and F. Einsele; *Advanced Characterization Techniques for Film Solar Cells*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2011)449.
- ⁹² D. P. Masson, A. Ouhlal, and A. Yelon, *J. Non-Cryst.Solids* **190**(1995)151.
- ⁹³ M. Cardona and L. Ley, *Photoemission in Solids* , Springer-Verlag (1978).
- ⁹⁴ G. M. Ingo, N. Zacchetti, D. Della Sala, C. Coluzza, *J. Vac. Sc. and Tech.: A Vacuum Surface and films*, **7**(1989)3048.
- ⁹⁵ A. E. Kaloyeros, R. B. Rizk and J. B. Woodhouse, *Phys. Rev. B* **38**(1988) 13099.
- ⁹⁶ J. Baum, K. K. Gleason, A. Pines, A. N. Garroway, and J. A. Reimer, *Phys. Rev. Lett.* **56**(1986)1377.
- ⁹⁷ K. K. Gleason, M. A. Petrich, and J. A. Reimer *Phys. Rev. B* **36** (1987)3259.