

# Estructura y morfología de películas de pm-Si:H crecidas por PECVD variando la dilución de diclorosilano con hidrógeno y la presión de trabajo

C. Álvarez-Macías<sup>a</sup>, J. Santoyo-Salazar<sup>b</sup>, B.M. Monroy<sup>a</sup>, M.F. García-Sánchez<sup>a</sup>, M. Picquart<sup>c</sup>,  
A. Ponce<sup>d</sup>, G. Contreras-Puente<sup>e</sup> y G. Santana<sup>a,e,\*</sup>.

<sup>a</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Av. Universidad No. 3000, Col. Ciudad Universitaria, Apartado Postal 70-360, Coyoacán, México, D.F., 04510, México,  
e-mail: gsantana@iim.unam.mx

<sup>b</sup> Departamento de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional,  
Apartado Postal 14-740, México, D.F. 07000, México.

<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa,  
Apartado Postal 55-534, México, D.F. 09340, México.

<sup>d</sup> Kleberg Advanced Electron Microscopy Center Department Physics & Astronomy  
University of Texas at San Antonio One UTSA, San Antonio, TX. 78249.

<sup>e</sup> Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional,  
Edif. 9, UPALM, Col. Lindavista, 07738.

Recibido el 20 de enero de 2011; aceptado el 1 de abril de 2011

El silicio polimorfo hidrogenado (pm-Si:H) es un material atractivo para la industria fotovoltaica al tener propiedades optoelectrónicas similares al silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), actualmente utilizado, y mejor estabilidad ante exposición prolongada a la radiación solar. En este trabajo se reportan los resultados experimentales de caracterizaciones estructurales y morfológicas de películas de pm-Si:H crecidas con diferentes condiciones de depósito en términos de tamaño de grano y fracción cristalina, obtenidos por espectroscopía Raman, y el análisis de la rugosidad superficial por microscopía de fuerza atómica. Las películas fueron obtenidas con la técnica PECVD bajo condiciones de generación de nanocristales de silicio embebidos en una matriz de silicio amorfo. El análisis estructural confirma que el tamaño y la densidad de los nanocristales es sensible tanto a cambios en la presión de la cámara del reactor (250 y 500 mTorr) como a variaciones en la dilución del gas precursor de silicio ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) en hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) (tazas de flujo de 25, 50, 75 y 100 sccm). El análisis morfológico mostró que para 25 sccm de  $\text{H}_2$  hay una diferencia de rugosidad RMS de 8 nm entre ambas presiones, mientras que para los demás flujos de  $\text{H}_2$  se obtuvo la misma rugosidad RMS (entre 2 y 3 nm). Los resultados muestran que mientras el tamaño y la densidad de los nanocristales se modifican considerablemente con las condiciones de depósito, la rugosidad no se modifica considerablemente a diluciones de diclorosilano mayores a 25 sccm, lo que permite obtener materiales diferentes con interfaces de buena calidad para la aplicación del material en dispositivos fotovoltaicos.

*Descriptores:* Silicio polimorfo hidrogenado; nanocristales; AFM; Raman.

Hydrogenated polymorphous silicon (pm-Si:H) is an attractive material for applications in the photovoltaic industry as it has optoelectronic properties similar to amorphous silicon (a-Si:H), which is the material currently used, and better stability to prolonged exposure to solar radiation. In this work we report experimental results of structural and morphological characterization of pm-Si:H films in terms of grain size and crystalline fraction obtained by Raman spectroscopy studies and the analysis of surface roughness with atomic force microscopy. The films were obtained by PECVD under conditions of generation of nano-crystalline silicon inclusions embedded in an amorphous silicon matrix. Changes in pressure of the reactor chamber (250 and 500 mTorr) and variations in the dilution of the silicon precursor gas ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) with hydrogen ( $\text{H}_2$ ) (flow rates of 25, 50, 75 and 100 sccm) modified the nanocrystals size and the crystalline fraction. The morphological analysis showed that for 25 sccm of  $\text{H}_2$  there is a difference of 8 nm in the RMS roughness between both pressures, while for the other flows of  $\text{H}_2$  the same RMS roughness (2 to 3 nm) was obtained. These results are very important because the optoelectronic properties of materials depend on the size and density of nanocrystals and the roughness analysis helps determine the growth conditions to produce high quality interfaces for application of the material in photovoltaic devices.

*Keywords:* Hydrogenated polymorphous silicon; nanocrystals AFM; Raman.

PACS: 68.35.Ct; 68.37.Ps; 73.61.Jc; 78.67.Bf; 81.07.Bc; 81.15.Gh

## 1. Introducción

Las películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) producidas por depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD por sus siglas en inglés) han sido utilizadas en la industria fotovoltaica debido a su mejor coeficiente de absorción y bajo costo de producción, en comparación con los materiales cristalinos [1-3]. En general, estos mate-

riales se obtienen descomponiendo el silano ( $\text{SiH}_4$ ) en un plasma rico en hidrógeno. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos que han permitido optimizar los procesos de plasma y el diseño de las celdas solares, la degradación inducida por la luz sigue siendo uno de los principales obstáculos de esta tecnología [1-4]. Por otra parte, las películas de silicio microcristalino ( $\mu\text{c-Si}$ ) obtenidas también por PECVD presentan mejores propiedades de transporte de portadores de carga y

TABLA I.

Potencia = 150 W, F(Ar) = 50 sccm, Flujo de SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> = 5 sccm			
T <sub>substrato</sub> = 200°C, Tiempo de crecimiento = 30 min			
Presión de la cámara [mTorr]	Flujo de hidrógeno [sccm]	Razón SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	Dilución H <sub>2</sub> /(SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> )
250	25	0.2	83.3
	50	0.1	90.9
	75	0.067	93.8
	100	0.05	95.24
500	25	0.2	83.3
	50	0.1	90.9
	75	0.067	93.8
	100	0.05	95.24

estabilidad ante exposición prolongada a la radiación solar [2-3]. Sin embargo, este material no tiene la capacidad de absorción del a-Si:H y su costo de producción es mayor [2-4]. Idealmente, se busca un material que tenga las propiedades ópticas del a-Si:H, con propiedades de transporte y una estabilidad similar a la del  $\mu\text{c-Si}$ . Este objetivo ha llevado a muchos grupos en busca de nuevas condiciones de crecimiento que favorezcan la transición de la red amorfa hacia una más relajada en los dominios del  $\mu\text{c-Si}$  [2-4]. Recientemente, por PECVD y utilizando silano (SiH<sub>4</sub>) como gas precursor de silicio en altas diluciones en hidrógeno se han obtenido nuevos materiales formados por una matriz de silicio amorfo con in-

clusiones nanométricas de silicio cristalino embebidas. Tales materiales han sido denominados indistintamente como silicio nanocristalino (nc-Si:H) o silicio polimorfo (pm-Si:H) [2-10], éste último debido al hecho de que consisten en una mezcla de tres fases: amorfa, nanocristalina y cristalina. Se ha reportado que esta nueva estructura mejora las propiedades de transporte con respecto al silicio amorfo, aún después de exposición prolongada a la radiación solar [4-9]. Además, resultados recientes han mostrado mejoras en los dispositivos fabricados con combinaciones de estos nuevos materiales [3-6].

La técnica de PECVD permite modificar la microestructura de las películas depositadas, y en consecuencia sus propiedades optoelectrónicas, con la variación de los parámetros del proceso de depósito (la presión en la cámara, la potencia RF, la distancia entre electrodos, la temperatura del sustrato, etc.) [5-10]. En particular se ha visto que existe una transición de silicio amorfo a microcristalino con la variación en la relación H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> [3,7,10-12]. Recientemente se ha observado que utilizando diclorosilano (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) como gas precursor de silicio, en lugar de SiH<sub>4</sub>, disminuye la cantidad de hidrógeno en la matriz y se tiene un mejor control de la microestructura del material obtenido [4,12-15]. Sin embargo no hay reportes de cómo estos cambios en las condiciones de depósito afectan la superficie de la película crecida.

El presente trabajo muestra la influencia de la presión en la cámara del reactor y la dilución de diclorosilano en hidrógeno en las propiedades estructurales y morfológicas del pm-Si:H. La hipótesis del trabajo es que los cambios en las

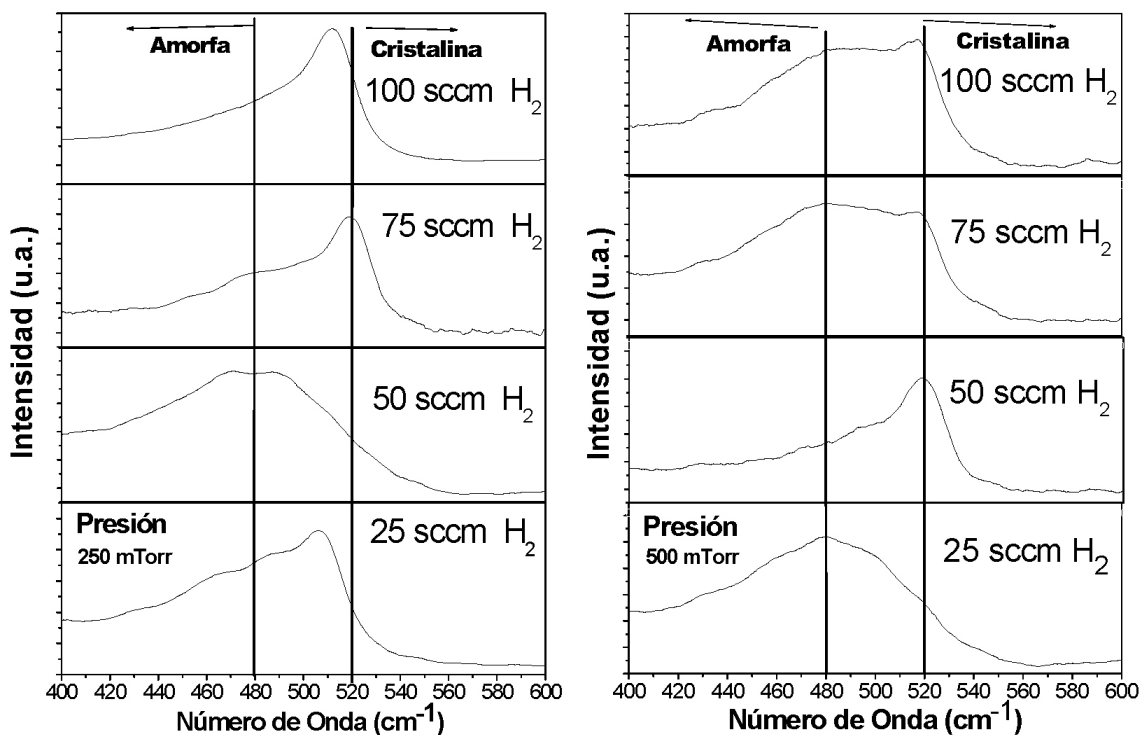


FIGURA 1. Espectros de Raman de las películas delgadas crecidas.

condiciones de depósito, tanto en la presión como en la disolución del gas precursor de Si ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ), influyen en la estructura y morfología de las películas pm-Si:H. La microestructura del material determinará sus propiedades optoelectrónicas y la morfología superficial es esencial para garantizar interfaces de calidad en dispositivos fotovoltaicos a películas delgadas.

## 2. Procedimiento experimental

Las películas delgadas de pm-Si:H se crecieron en un sistema de PECVD convencional con placas paralelas de  $150\text{ cm}^2$  de superficie y  $1.5\text{ cm}$  de separación, activado por una señal de  $13.56\text{ MHz}$  de RF [13-15]. Los crecimientos se realizaron a presiones de  $250$  y  $500\text{ mTorr}$  y con tazas de flujo másico de  $\text{H}_2$  de  $25$ ,  $50$ ,  $75$  y  $100\text{ sccm}$ , manteniendo el resto de los parámetros constantes. Las condiciones de crecimiento se resumen en la Tabla I. Las películas se depositaron al mismo tiempo sobre sustratos de silicio cristalino (100) de tipo n de alta resistividad y superficies epitaxiales de rugosidad RMS de  $0.1\text{ nm}$  para los estudios de AFM, sustratos de cuarzo para las caracterizaciones de Raman y cristales de cloruro de sodio para microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Antes del depósito, los sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza estándar, que en el caso del silicio incluye  $1\text{ min}$  de ataque con ácido fluorhídrico diluido ( $5\%$ ) para remover el óxido nativo de la superficie.

El análisis estructural se realizó con un equipo Raman T64000 Jobin-Yvon Horiba con triple monocromador. La fuente de excitación fue la línea  $514.5\text{ nm}$  de un láser de  $\text{Ar}^+$  Lexcel. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente en aire. Las muestras fueron irradiadas a una potencia de  $20\text{ mW}$ . El rango de medición fue entre  $400$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ , el tiempo de integración de las mediciones fue de  $1\text{ min}$  y la señal Raman fue adquirida por un detector CCD enfriado. Los estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) se realizaron en un FEI-Titan de  $80\text{-}300\text{ KV}$ . Las imágenes se obtuvieron en la condición focal de Scherzer y se grabaron en tiempo real con una cámara CCD. Se utilizó el software Gatan Digital Micrograph para el análisis de las imágenes de HRTEM.

Para la morfología superficial se utilizó la técnica de contacto intermitente (*Tapping*), en un microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), JEOL JSPM 4210. Una vez obtenidas las imágenes se utilizó el software de análisis WinSPM Processing, versión 2.00 para determinar la rugosidad cuadrada media (RMS) de las películas.

## 3. Resultados experimentales y discusión

### 3.1. Raman

En la Fig. 1 se muestran los espectros obtenidos por Raman de las películas crecidas. En general, se ha demostrado que para la mezcla de fases amorfa/cristalina de silicio, el espec-

tro de Raman consta de dos contribuciones correspondientes al modo óptico transversal (TO): un pico ancho centrado a  $480\text{ cm}^{-1}$  (fase amorfa) y un pico estrecho centrado en  $520\text{ cm}^{-1}$  (fase cristalina) [16-18]. Estos números de onda se muestran como referencia en la Fig. 1 mediante líneas verticales continuas.

En la Fig. 1 es posible verificar cómo la variación de los parámetros de crecimiento modifica la forma general de los espectros, lo cual está relacionado a la existencia de diferentes fases en las películas de silicio polimorfo. Por ejemplo, a  $500\text{ mTorr}$  y a  $25\text{ sccm}$  de  $\text{H}_2$  se observa una distribución ancha centrada a  $480\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica que la película es predominantemente amorfa. Con una dilución en  $\text{H}_2$  de  $50\text{ sccm}$  la distribución es de forma aguda y centrada en  $520\text{ cm}^{-1}$ , indicando que la estructura predominante en la película es la cristalina a pesar que aun se puede observar la influencia de la fase amorfa de la matriz, representada por el hombro a la izquierda del pico fundamental. Sin embargo, al continuar aumentando la dilución en hidrógeno a  $75$  y  $100\text{ sccm}$  respectivamente, los espectros muestran, además del pico agudo cercano a la línea de  $520\text{ cm}^{-1}$  y la distribución ancha centrada en  $480\text{ cm}^{-1}$ , una asimetría de estas distribuciones entre ambos picos. Este tipo de asimetrías localizadas entre los  $500$  y los  $519\text{ cm}^{-1}$  se asocian a la existencia de una fase nanocristalina [11,16-22]. Lo anterior, de acuerdo a lo reportado por la literatura, sugiere que bajo esas condiciones específicas de crecimiento coexistan tres fases del silicio: la fase amorfa formada por la matriz, una fase nanocristalina y otra cristalina. Se puede comprobar que la presión de depósito juega un papel importante en la estructura de las películas, pues se observan espectros de Raman con estructura predominantemente amorfa ( $50\text{ sccm}$ ), predominantemente cristalina ( $75\text{ sccm}$ ) y la existencia de fases nanocristalinas ( $25$  y  $100\text{ sccm}$ ), cuando se disminuye la presión a  $250\text{ mTorr}$ .

En general, para ambas presiones no se observa un corrimiento monótono del pico desde una posición en la fase amorfa a otra en la fase cristalina con el aumento de  $\text{H}_2$ , como es descrito por otros autores al usar silano como gas precursor [3,21-23]. En nuestro caso se observa que a la presión de  $500\text{ mTorr}$  hubo un primer corrimiento brusco en el pico al aumentar el flujo de  $25$  a  $50\text{ sccm}$  de  $\text{H}_2$  (es decir, la estructura de la muestra pasó de una fase amorfa a otra polimorfa). Posteriormente, al aumentar el flujo de  $50$  a  $75\text{ sccm}$  de  $\text{H}_2$ , ocurre un nuevo corrimiento del pico de Raman como consecuencia del paso de la fase polimorfa a una fase prácticamente nanocristalina. Al seguir aumentando el flujo de  $\text{H}_2$  a  $75$  y  $100\text{ sccm}$  las posiciones de los picos indican que las películas presentan estructuras representadas por las 3 fases. Respecto a la presión de  $250\text{ mTorr}$ , al aumentar de  $25$  a  $50\text{ sccm}$  de  $\text{H}_2$  el desplazamiento en la posición del pico inicia desde una fase predominantemente nanocristalina hasta otra prácticamente amorfa. Posteriormente, al aumentar a  $75\text{ sccm}$  se observa un cambio brusco de la posición desde la fase amorfa hasta una cercana a la cristalina. Sin embargo, al incrementar el flujo a  $100\text{ sccm}$  el pico regresa a la fase nanocristalina.

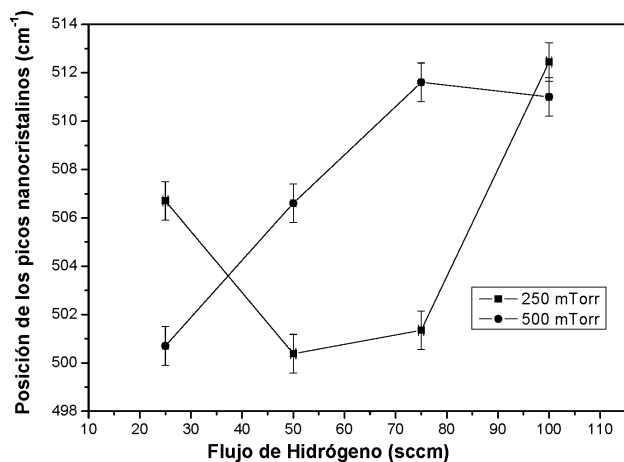


FIGURA 2. Posiciones de los picos intermedios obtenidos de la deconvolución de los espectros Raman en función del flujo de H<sub>2</sub>.

Otra de las observaciones de la Fig. 1 es que en la mayoría de los espectros hay un ensanchamiento del pico asociado a la fase amorfa al cambiar la presión de trabajo al doble (de 250 a 500 mTorr), siendo el caso de 50 sccm de H<sub>2</sub> la única excepción. Este comportamiento indica que con el aumento de la presión aumenta el desorden en la red amorfa. A presiones bajas (250 mTorr), donde es menor la intensidad de la fase amorfa, se observa más claramente la presencia de picos localizados entre 480 y 520 cm<sup>-1</sup>. N. Budini y col. [23] mostraron que las posiciones del pico intermedio por debajo de 500 cm<sup>-1</sup> obedecen a efectos en las fronteras de grano entre los nanocristales y la matriz amorfa, mientras que los picos encontrados en la región entre 500-519 cm<sup>-1</sup> se asignan a los modos TO generados por confinamiento cuántico en nanocristales de diferentes tamaños [16-19].

Con el propósito de cuantificar el análisis anterior, a las curvas de la Fig. 1 se les realizaron deconvoluciones bajo los siguientes criterios. Dado que en el pm-Si:H se puede tener la coexistencia de tres fases: amorfa, nanocristalina y cristalina, los espectros son ajustados por tres curvas de distribución tipo gaussiana correspondientes a cada una de ellas. Los picos de las fases amorfa y cristalina, se ajustan en posiciones fijas de 480 cm<sup>-1</sup> y 520 cm<sup>-1</sup>, respectivamente [17-23]. Para todos los casos, la posición del pico intermedio se dejó libre al mejor ajuste entre 500 y 520 cm<sup>-1</sup>. Con este análisis es posible monitorear la posición e intensidad del pico intermedio, o nanocristalino, en función del flujo de H<sub>2</sub>.

La Fig. 2 muestra la evolución en la posición del pico intermedio con el aumento del flujo de H<sub>2</sub> para las dos presiones de trabajo. En la Fig. 2 se observa que para la presión de 500 mTorr hay un corrimiento monótono en la posición del pico intermedio, el cual va aumentando de 500 a 512 cm<sup>-1</sup> con el incremento en el flujo de H<sub>2</sub> de 25 a 75 sccm. Este corrimiento de la posición del pico hacia mayores valores con el aumento en el flujo de H<sub>2</sub> ya ha sido observado por otros autores [21-23]. Para la presión de 250 mTorr, el corrimiento en la posición del pico al incrementar el flujo de H<sub>2</sub> no es monótono, primero disminuye y después aumenta. Por otro

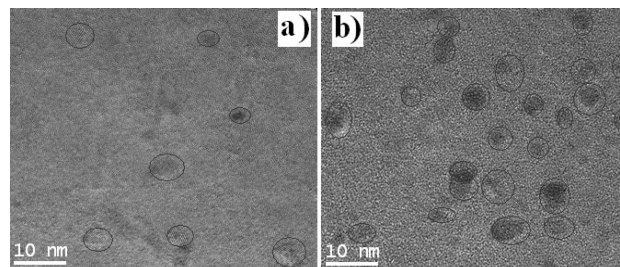


FIGURA 3. Micrografías de HRTEM mostrando la diferencia en estructuras de las películas de pm-Si:H. a) Muestra crecida a 250 mTorr de presión y 50 sccm de flujo de H<sub>2</sub>. b) Muestra crecida a 500 mTorr de presión y 50 sccm de flujo de H<sub>2</sub>

TABLA II.

Presión de la cámara [mTorr]	Flujo de hidrógeno [sccm]	Corrimiento de frecuencia $\Delta\omega$ [cm <sup>-1</sup> ]	Tamaño promedio de los nanocristales [nm]
250	25	13.3	2.58
	50	19.6	2.12
	75	18.6	2.18
	100	7.56	3.42
500	25	19.3	2.14
	50	13.4	2.57
	75	8.4	3.24
	100	9	3.13

lado, es posible observar que para ambas presiones todos los picos intermedios se localizan en posiciones dentro del intervalo 500-514 cm<sup>-1</sup>. Por lo tanto, las posiciones de los picos intermedios observadas en la Fig. 2 indican la existencia de una fase nanocristalina en las películas crecidas.

A partir de la posición del pico asociado a la fase nanocristalina se puede obtener el tamaño promedio de los nanocristales que componen dicha fase en cada una de las muestras. En este caso se usa el modelo de Confinamiento Cuántico que relaciona el tamaño de grano,  $D_R$ , con el corrimiento en frecuencia  $\Delta\nu$  de los picos de Raman respecto a 520 cm<sup>-1</sup>, y es dado por la relación 1 [17,21,24].

$$D_R = 2\pi\sqrt{2.24/\Delta\nu} \quad (1)$$

La Tabla II muestra el tamaño promedio de los nanocristales obtenido de cada muestra, calculados con la relación 1, como una función del flujo de H<sub>2</sub> para las dos presiones de trabajo utilizadas. En la Tabla II se observa que en todas las muestras el tamaño promedio de los nanocristales no supera los 5 nm de diámetro, de lo cual se infiere que las propiedades ópticas de las películas deberán estar influenciadas por el comportamiento cuántico [25]. También es posible observar que en general a mayores presiones y diluciones de H<sub>2</sub> el tamaño de los nanocristales es mayor, aunque este comportamiento no es monótono.

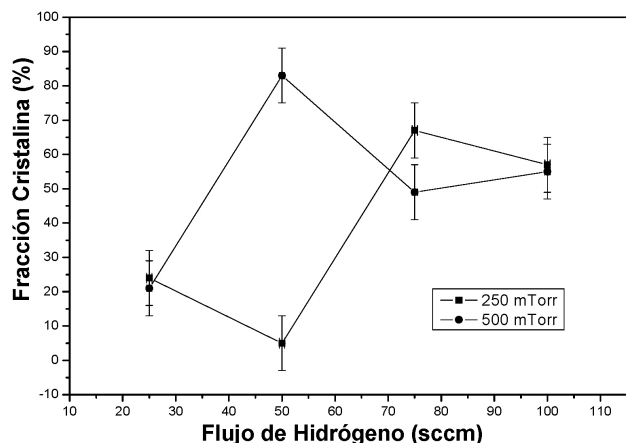


FIGURA 4. Comportamiento de la fracción volumétrica cristalina en función del flujo de H<sub>2</sub> para las dos presiones de trabajo.

La Fig. 3 corresponde a dos imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). Con el objetivo de confirmar visualmente la diferencia entre la estructura predominantemente amorfa con la predominantemente cristalina, las micrografías corresponden a la muestra crecida a 250 mTorr de presión con 50 sccm de flujo de H<sub>2</sub> y a 500 mTorr de presión con 50 sccm de flujo de H<sub>2</sub>, respectivamente. En la micrografía a) es notable la estructura amorfa que compone a la matriz de la película con la existencia de algunos nanocristales. En la micrografía b) se pueden apreciar muy pocas zonas donde se observa la matriz amorfa, pues la muestra presenta una gran densidad de nanocristales de silicio facetados, con diferentes orientaciones y de muy diferentes tamaños, los cuales se señala con círculos para ayuda del lector. El tamaño promedio de los nanocristales obtenidos por esta técnica es de 2.2 nm, lo que confirma los resultados obtenidos por Raman. Esta correspondencia entre ambas técnicas ya ha sido reportada en estos materiales [9,18].

De los resultados de Raman se puede calcular también la fracción cristalina. Para esto se recurre a la relación 2 [16,17,19,21,23], la cual proporciona este parámetro a partir de las áreas bajo las curvas gaussianas de las deconvoluciones realizadas a los espectros Raman de cada muestra.

$$x_c = \frac{I_N + I_C}{I_N + I_C + yI_A} \quad (2)$$

donde  $I_A$ ,  $I_N$ , e  $I_C$ , representan el área de la gaussiana correspondiente a la fase amorfa, nanocristalina y cristalina respectivamente. El factor  $y = 0.9$  considera la mayor excitación fonónica de la sección transversal de la matriz de silicio amorfo, con respecto al cristalino [16].

La Fig. 4 muestra la fracción cristalina  $X_c$ , obtenida de la relación 2, en función del flujo de H<sub>2</sub> para las dos presiones de trabajo. En la Fig. 4 se observa que la fracción cristalina de las películas crecidas oscila con el aumento del flujo de H<sub>2</sub> para las dos presiones de trabajo. Por ejemplo, para las películas crecidas a 250 mTorr primero hay una disminución de la fracción cristalina del 26 al 5 %, al cambiar el flujo de

H<sub>2</sub> de 25 a 50 sccm. Al aumentar el flujo a 75 sccm hay un incremento de la fracción cristalina hasta 70 %, pero al incrementar el flujo de H<sub>2</sub> a 100 sccm vuelve a disminuir a un 60 %. Por su parte, en las películas crecidas a 500 mTorr, primero hay un aumento muy pronunciado de la fracción cristalina, el cual va del 21 al 82 % al aumentar el flujo de 25 a 50 sccm. Posteriormente, disminuye al 50 % cuando se incrementa el flujo a 75 sccm y finalmente hay un leve aumento al 55 % cuando se aumenta el flujo a 100 sccm. Este tipo de comportamiento oscilante ha sido observado anteriormente en otros parámetros medidos en películas crecidas a partir del diclorosilano como gas precursor de silicio [13-15]. Dichos comportamientos se relacionan a la presencia del cloro y su efecto en la química del plasma, en donde bajo determinadas condiciones puede crearse un plasma atacante y en otras ocasiones se favorece la creación de una gran cantidad de especies condensables, contribuyendo al aumento de la cristalinidad y al espesor de la película [14,15].

Es importante notar que para una misma dilución de diclorosilano en hidrógeno e idénticos parámetros de crecimiento, con el sólo hecho de duplicar la presión dentro de la cámara de crecimiento la fracción cristalina se puede incrementar hasta en un 80 %. Esto permite controlar la microestructura, y de este modo las propiedades optoelectrónicas del material, solamente modificando alguno de los parámetros de crecimiento. Pero para la aplicación de este material en dispositivos optoelectrónicas otro parámetro importante es la morfología superficial de las películas crecidas.

#### 4. Análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM)

La morfología superficial de las películas crecidas depende de las condiciones de depósito y su control es importante, ya que las inhomogeneidades degradan las propiedades electrónicas del material [12,26-28]. Además, la alta rugosidad superficial afecta la utilización de estas películas como interfaces en dispositivos, aspecto importante en la fabricación de estructuras fotovoltaicas [27]. La obtención de las películas bajo las diferentes condiciones de crecimiento, como el aumento de la presión en la cámara de reacción y la alta dilución de diclorosilano en H<sub>2</sub>, pueden variar la rugosidad superficial debido al aumento en la cantidad de especies que interaccionan con la superficie de crecimiento y su concentración [26]. Por lo tanto, es importante observar cómo se ve afectada la morfología superficial en función de los cambios en los parámetros de crecimiento utilizados en el presente trabajo.

La Fig. 5 muestra las imágenes bi- y tridimensionales de las superficies observadas con AFM en modo *tapping* de las muestras crecidas bajo los parámetros mostrados en la Tabla I. Las micrografías bidimensionales cubren un área de 250 nm<sup>2</sup>.

En la Fig. 5 se observa cómo se modifica la morfología superficial de las películas con la variación de los parámetros

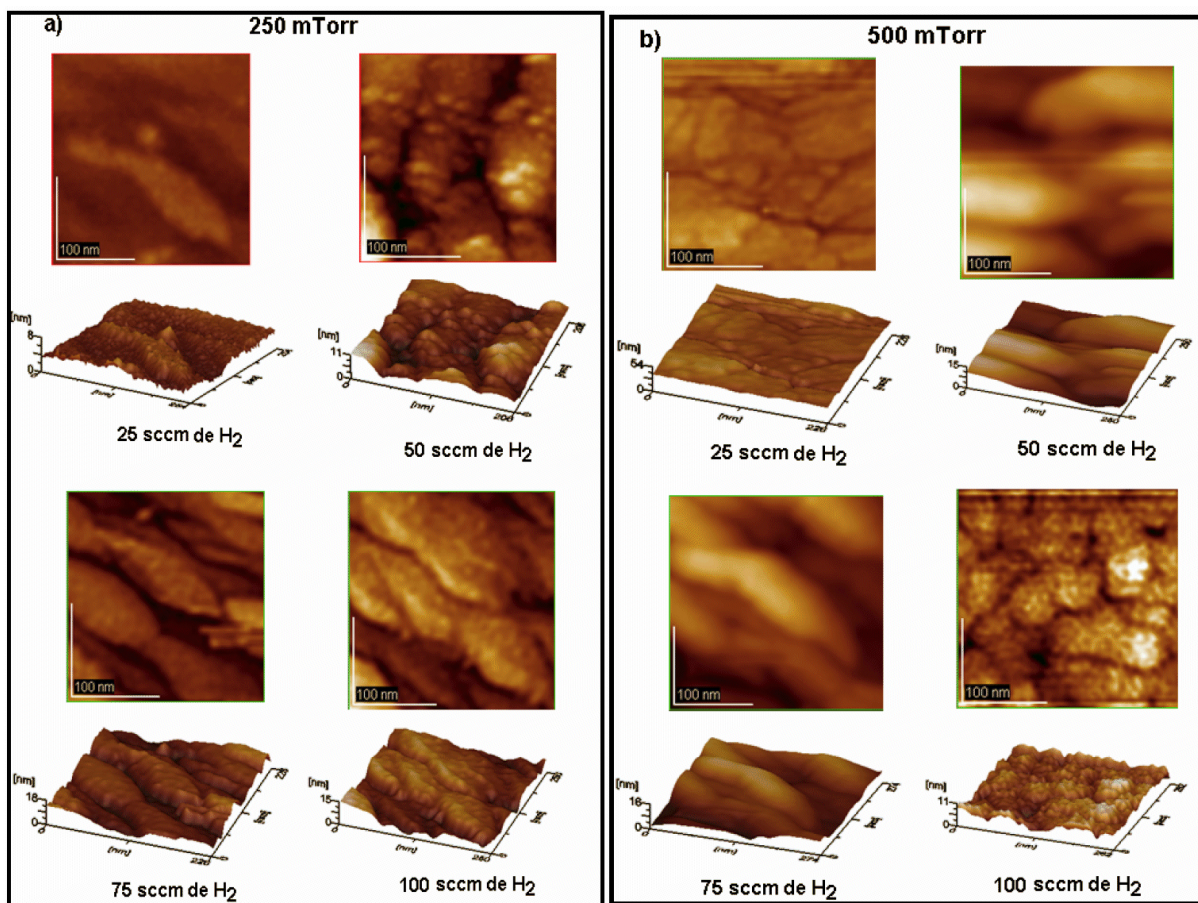


FIGURA 5. Micrografías superficiales de las películas de pm-Si:H crecidas.

de crecimiento. Por ejemplo, para las muestras crecidas a una presión de 250 mTorr la morfología es más de tipo granular que las crecidas a 500 mTorr. Esto último se refiere a que a 250 mTorr la superficie de las películas está formada por estructuras alargadas de más de 200 nm compuestas de granos pequeños con tamaños promedio de 10 nm. Estas estructuras van cambiando su forma, así como la prominencia de los granos con la variación del flujo de H<sub>2</sub>. Por ejemplo, al aumentar el flujo de H<sub>2</sub> de 25 a 50 sccm hay cambios en la cantidad relativa y la forma de las estructuras grandes con un aumento en el tamaño y la prominencia de los granos. Al seguir aumentando los flujos de H<sub>2</sub> a 75 y 100 sccm se dejan de observar los granos y sólo hay cambios en la forma y tamaño de las estructuras grandes. A diferencia de las muestras anteriores, en las muestras crecidas a 500 mTorr no se observan estructuras con granos pequeños. En este caso se observa que al aumentar el flujo de H<sub>2</sub> de 25 a 50 y hasta 75 sccm, las estructuras grandes van cambiando de tamaño, pero en general son más suaves. Sin embargo, al aumentar el flujo de H<sub>2</sub> a 100 sccm, la morfología de las estructuras exhibe superficies porosas. Estructuras similares fueron observadas por AFM por P. Dutta y Col. [26] en muestras de pm-Si:H crecida por PECVD utilizando silano como gas precursor. Dutta y Col. observaron que las estructuras grandes son separadas en los granos

pequeños al realizarle a sus muestras un tratamiento térmico en ambiente de hidrógeno.

La Fig. 6 muestra las rugosidades RMS en función del aumento de flujo de H<sub>2</sub>. El área de análisis fue de 1  $\mu\text{m}^2$ . De la Fig. 6 el aspecto más notable es la diferencia en las rugosidades RMS de las películas crecidas cuando el flujo de H<sub>2</sub> es de 25 sccm para ambas presiones de trabajo: Se observa que para la presión de 250 mTorr la rugosidad RMS da un valor menor a un nanómetro, mientras que para la presión de 500 mTorr la rugosidad está por arriba de 8 nanómetros.

Otro resultado importante que se observa en la Fig. 6 es la intersección de los intervalos de error de la rugosidad RMS cuando los flujos son mayores a 25 sccm de H<sub>2</sub> para ambas presiones de trabajo. Se observa que aunque hay una ligera tendencia a que la rugosidad RMS crezca para 250 mTorr y decrezca para 500 mTorr, al incrementar el flujo de H<sub>2</sub> de 50 y hasta 100 sccm las rugosidades de las películas caen en el mismo intervalo, aproximadamente entre 2 y 3 nm. El análisis anterior permite observar que bajo estas condiciones de crecimiento, es posible obtener películas de pm-Si:H con propiedades estructurales muy diferentes pero características morfológicas parecidas.

La variación de la rugosidad RMS con los cambios en el flujo de H<sub>2</sub> y la presión de la cámara se basa en la competen-

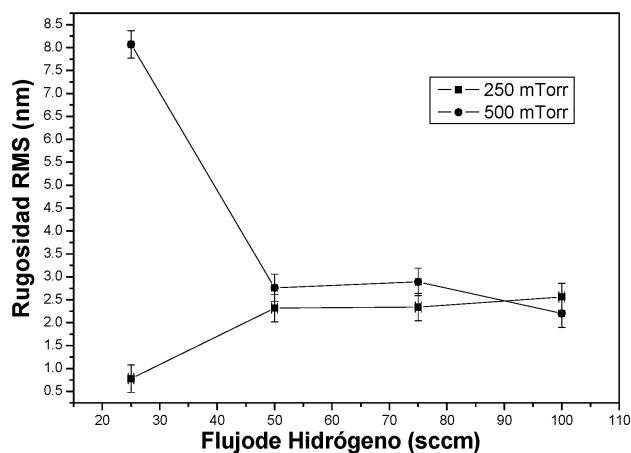


FIGURA 6. Rugosidad RMS superficial en función del flujo de H<sub>2</sub> para las dos presiones de trabajo.

cia entre estas condiciones de crecimiento, las cuales actúan como un regulador tanto de incorporación de cloro como de hidrógeno metaestable [14,15]. Por un lado, con el incremento de la presión en la cámara se disminuye el camino libre medio de las especies en fase gaseosa y se incrementan las reacciones en el plasma estimulando el crecimiento de los nanocristales [19-21]. Por el otro lado, al aumentar el flujo de H<sub>2</sub>, se extrae más cloro, ya que los precursores SiH<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> son inestables y se combinan con el hidrógeno atómico en forma gaseosa produciendo HCl [12]. Esto provoca una disminución de enlaces Si-Cl permitiendo la formación de más centros de nucleación sobre la superficie. [14,15]. De esta manera, cuando el flujo es de 25 sccm y la presión es mayor (500 mTorr) (en la Fig. 6) se tienen muchas reacciones en el plasma y un exceso de Cl incorporado a la red. Esto hace que baje la estabilidad química de las películas, haciendo que la rugosidad RMS se vea incrementada en casi un orden de magnitud respecto a las películas crecidas a presión más baja (250 mTorr), en donde hay una menor cantidad de reacciones en el plasma [12,14]. Por su parte, la alta rugosidad es conformada por una gran cantidad de defectos estructurales y con ello enlaces meta-estables. Esta situación induce mayor degradación de las películas ante exposiciones prolongadas a radiación solar [26,28].

## 5. Conclusiones

Se han mostrado resultados de caracterización estructural obtenidos en películas de pm-Si crecidas con diferentes condiciones de depósito. El análisis por espectroscopía Raman mostró la existencia de tres fases: amorfa, nanocristalina y cristalina. Se pudo constatar que tanto el aumento del flujo de H<sub>2</sub> como el aumento de la presión de trabajo modifican el tamaño promedio de los nanocristales embebidos en la matriz amorfa, así como la fracción cristalina de las películas crecidas y la relación entre las tres fases presentes.

El análisis de AFM mostró que para un flujo de 25 sccm de H<sub>2</sub> la rugosidad RMS se aumenta en casi un orden de magnitud al aumentar al doble la presión de trabajo (de 250 a 500 mTorr). Mientras que para las demás flujos de H<sub>2</sub>, mayores a 50 sccm y para ambas presiones, las rugosidades caen en el mismo intervalo y menor a 5 nm. Este resultado sugiere que estas muestras deberán presentar una menor degradación en comparación con las crecidas a 25 sccm de flujo de H<sub>2</sub>.

Por tanto es posible obtener películas con diferentes características estructurales y rugosidades parecidas. Las diferentes características estructurales dan la posibilidad de que las películas tengan diferentes propiedades optoelectrónicas. Mientras que las rugosidades parecidas y menores de 5 nm permiten que estas películas puedan ser utilizadas como interfaces en dispositivos fotovoltaicos.

## 6. Agradecimientos

Agradecemos el apoyo financiero parcial de esta obra a DGAPA-UNAM PAPIIT: Proyectos IN116409-2 y IN115909-2, a CONACyT México con el proyecto 48970 y al ICyTDF con el proyecto PIFUTP08-143. Los autores agradecen al Dr. JC Alonso y el Dr. A. Ortiz por el uso de laboratorio durante la preparación de muestras y al Dr. A. Remolina Millán por su contribución en la preparación de las muestras. C. Álvarez y M. F. García agradecen los apoyos financieros por CONACyT a través de la beca doctoral CVU 165872 y de la beca posdoctoral ICyTDF, respectivamente.

1. K. Ohkawa *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **66** (2001) 297.
2. P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral y Y. Poissant, *Thin Solid Films* **403-404** (2002) 39.
3. S. Guha, J. Yang, A. Banerjee, B. Yan y K. Lord, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **78** (2003) 329.
4. C.R. Wronski *et al.*, *NCPV and Solar Program Review Meeting NREL/CD-520-33586* (2003) 789.
5. W. Bronner *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **299-302** (2002) 551.
6. C. Longeaud *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230** (1998) 96.
7. P. Roca I. Cobarrocas, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269** (2000) 31.
8. P. Kleidera *et al.*, *Thin Solid Films* **403-404** (2002) 188.
9. R. Butte *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269** (2000) 263.
10. S. Thomson, C.R. Perrey y T.J. Belich, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 034310.
11. B.P. Swain, *S. Afr. J. Sci.* **105** (2009) 77.
12. H. Matsui, T. Saito, J.K. Saha y H. Shirai, *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008) 2483.
13. G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz y J.C. Alonso, *J. Non-Cryst. Solids* **351** (2005) 922.

14. B.M. Monroy *et al.*, *J. Lumin.* **121** (2006) 349.
15. A. Remolina *et al.*, *Nanotechnology* **20** (2009) 245604.
16. G. Viera, S. Huet y L. Boufendi, *J. App. Phys.* **90** (2001) 4175.
17. J. Gope *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **355** (2009) 2228.
18. J.H. Shim, S. Im y N.-H. Cho, *Appl. Surf. Sci.* **234** (2004) 268.
19. S. Halindintwali *et al.*, *S. Afr. J. Sci.* **105** (2009) 290.
20. S. Lebib y P. Roca i Cabarrocas, *J. App. Phys.* **97** (2005) 104334.
21. S. Ray, S. Mukhopadhyay y T. Jana, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** (2006) 631.
22. A. Mossad Ali, *J. Lumin.* **126** (2007) 3126.
23. N. Budini, P.A. Rinaldi, J.A. Schmidt, R.D. Arce y R.H. Buitrago, *Thin Solid Films* **518** (2010) 5349.
24. J. Sancho-Parramon, D. Gracin, M. Modreanu y A. Gajovic, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** (2009) 1768.
25. P.F. Trwoga, A.J. Kenyon y C.W. Pitt, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 3789.
26. P. Dutta, S. Paul, D. Galipeau y V. Bommisetty, *Thin Solid Films* **518** (2010) 6811.
27. P. Roca i Cabarrocas, N Chabane, A V Kharchenko, y S Tchakarov, *Plasma Phys. Control. Fusion* **46** (2004) B235.
28. D. Franta, I. Ohlídal, P. Klapetek, y P. Roca i Cabarrocas, *Thin Solid Films* **455–456** (2004) 399.