

MÁSTER EN FÍSICA APLICADA
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



TRABAJO FIN DE MÁSTER

***Montaje y optimización de un sistema de pulverización
catódica de alta presión de silicio amorfo hidrogenado***

***Assembly and optimization of a high pressure sputtering
system for hydrogenated amorphous silicon***

JUNIO 2012

AUTOR: Rodrigo García Hernansanz

rodrigo.garcia.hernansanz@gmail.com

DIRECTORES: DR. JAVIER OLEA ARIZA

oleaariza@fis.ucm.es

DR. DAVID PASTOR PASTOR

dpastor@fis.ucm.es

Proyecto realizado en el Grupo de Láminas Delgadas y Microelectrónica.
Departamento de Física Aplicada III (Electricidad y Electrónica), Universidad
Complutense de Madrid

Palabras clave: Energía solar fotovoltaica, semiconductores, láminas delgadas, materiales de banda intermedia, pulverización catódica, silicio amorfo hidrogenado, alta presión, Células HIT (Heterojunction with intrinsic thin layer).

Keywords: Photovoltaic solar energy, semiconductors, thin films, intermediate band materials, sputtering, hydrogenated amorphous silicon, High pressure, HIT Cells.

Resumen

El mapa energético actual se presenta complicado. Frente al crecimiento actual de la demanda de energía y los recursos energéticos, la conversión fotovoltaica aparece como una energía limpia, renovable y realista para dar solución a los problemas energéticos futuros.

En la actualidad se está trabajando en la fabricación de una tercera generación de células fotovoltaicas. La integración de materiales con una banda de estados permitidos dentro del gap de energías prohibidas (Banda intermedia) es uno de los caminos posibles.

En el presente trabajo de investigación se depositarán y caracterizarán láminas delgadas de silicio amorfo tipo p crecidas mediante la técnica de pulverización catódica para su posterior aplicación en células solares de estructura HIT. Concretamente se montará un sistema de pulverización catódica y se depositarán láminas delgadas de silicio amorfo hidrogenado sobre dos tipos de sustrato, vidrio y silicio, con el objeto de caracterizar el material depositado.

Mediante las medidas realizadas se estudiarán los parámetros de depósito de nuestras láminas, así como comprobar sus características y compatibilidades con la estructura HIT.

Abstract

The new energy map shows complex. Faced with the growth of energy demand and energy resources, photovoltaic conversion is presented as a clean energy, renewable and realistic for solving future energy problems.

Currently we are working on making a third generation photovoltaic cells. The integration of materials with a band of allowed states in the forbidden energy band gap (intermediated band) is one of the possible paths.

This research will study thin films of p-type amorphous silicon grown by sputtering technique for further application in HIT structure solar cells. Specifically we will assemble a sputtering system and will growth thin films on two types of substrate, glass and silicon, in order to characterize the material deposited. By the measurements we will study growth parameters of our films and their features and compatibility with the HIT structure.

Agradecimientos

No quisiera olvidar en este punto a todas las personas que me han ayudado a llegar hasta aquí. Sus consejos, su apoyo y confianza incondicional me han permitido realizar este trabajo.

Empezando por el Dr. Javier Olea Ariza y el Dr. David Pastor, directores de este trabajo, por guiarme y motivarme en todo momento, y enseñarme a mirar siempre para delante. Sin su perseverancia, consejos, opiniones y colaboración, este proyecto hubiera sido muy distinto.

Agradecer a todos los integrantes del grupo de Láminas delgadas y microelectrónica de la UCM la calidez y acogida que he recibido. La forma de trabajar del grupo no solo es un pilar fundamental de este trabajo, sino que se hace imprescindible para disfrutar haciendo ciencia.

Agradecer al CAI de Técnicas Físicas de la UCM por permitirme realizar los procesos de pulverización catódica en la sala blanca del mismo y por la accesibilidad de sus miembros y su predisposición.

Al CAI de Espectroscopía, de la UCM por las medidas realizadas de FTIR, su comprensión y amabilidad.

También quisiera agradecer a la unidad de energía solar fotovoltaica del departamento de Energía del CIEMAT, por permitirme medir Transmitancia y reflectancia de nuestras muestras.

Por último me gustaría nombrar a mis padres, a mi abuela y a mi hermano y especialmente a mi mujer Laura, por todos ellos he podido estar aquí.

Índice:

I Capítulo 1. Introducción.....	1
I.1 Energía Solar fotovoltaica.....	1
I.2 Materiales de banda intermedia.	2
I.3 Células Solares de Silicio amorfo: Células HIT	5
I.4 Resultados previos.....	8
I.5 Objetivos.....	10
II Capítulo 2. Técnicas Experimentales.....	11
II.1 Fabricación de la lámina de a:Si-H.....	11
II.1.1 Pulverización catódica.....	11
II.1.2 Otras técnicas de crecimiento.....	13
II.2 Técnicas de Caracterización.....	15
II.2.1 Medidas de transmisión y reflexión. GRAFO.....	15
II.2.2 Medidas FTIR.....	17
II.2.3 Medidas GDOES.....	17
II.2.4 Medidas perfilómetros.....	18
III Capítulo 3. Resultados experimentales. Análisis.....	19
III.1 Montaje y calibración del sistema de pulverización catódica.....	19
III. 2 Crecimiento de láminas de Silicio Amorfo.....	25
III. 3 Dificultades y Retos	35
IV Capítulo 4. Conclusiones.....	37
VI Bibliografía.....	39

I. Capítulo 1. Introducción

En este capítulo se exponen las razones que han motivado esta investigación dentro del marco de las necesidades energéticas actuales. Se presenta el estado actual del desarrollo tecnológico de la investigación fotovoltaica y el papel que juegan en el mismo los materiales de banda intermedia. Posteriormente se explicará la estructura de las células HIT (heterojunction with intrinsic thin-layer) y sus posibilidades futuras. Finalmente se exponen los objetivos marcados en este trabajo.

1.1 Energía Solar fotovoltaica

Desde el principio de la revolución industrial la conversión de la energía para aprovechamiento humano ha sido el pilar fundamental del bienestar social y económico. Hasta finales del siglo XX, la sociedad no ha pensado seriamente en las consecuencias y en los desechos del proceso de industrialización basado en combustibles fósiles. En 1973 la primera crisis del petróleo llevo a muchos países replantearse su estrategia energética y su dependencia del petróleo extranjero. Este cambio de política provocó una fuerte inversión en la investigación de la conversión fotovoltaica como una de las alternativas.

A partir de entonces los avances en este campo han sido considerables y se pueden considerar que existen tres generaciones tecnológicas de conversión de energía fotovoltaica. Las células de primera generación están basadas en las células de silicio cristalino, cuyos procesos de fabricación son muy costosos debido a la alta pureza exigida al silicio. El rendimiento de estas células a nivel de investigación es del 25 % y a nivel comercial de entorno al 12%. En la segunda generación nos encontramos con células con eficiencias inferiores pero unos costes de fabricación más asequibles. Estos dispositivos están basados en la tecnología de láminas delgadas [1].

Por último en la tercera generación se sitúan las células que pretenden aumentar la relación eficiencia/coste. Esta tercera generación se enmarca dentro del estado actual del arte, y como ejemplos más prometedores nombraremos las células tándem, células con portadores calientes y las células de banda intermedia, dentro de las cuales se enmarca el presente proyecto. Estas células están pensadas para

superar el límite termodinámico establecido por Shockley y Quiesser de las células de una sola unión (30% – 40%) [2].

1.2 Materiales de Banda Intermedia.

El objeto último, que comienza con este proyecto fin de master, es integrar un material de banda intermedia dentro de la estructura HIT. Estos materiales de banda intermedia se enmarcan dentro de la tercera generación de células fotovoltaicas y abren un gran campo de investigación hacia la consecución de una fotoconversión en un mayor rango del espectro de la luz. Estudios teóricos recientes muestran que células solares basadas en materiales banda intermedia no solo superarían el límite establecido por Shockley y Quiesser sino también la eficiencia de células tándem ideales.

Un material de banda intermedia es un semiconductor con una banda de estados energéticos permitidos dentro de la zona de energías prohibidas [3]. Este concepto es muy interesante desde el punto de vista de la conversión fotovoltaica ya que podríamos absorber fotones de energía menor a la del gap y sumarlos a la absorción convencional banda de valencia-banda de conducción de un semiconductor. En un material de banda intermedia, un fotón incidente con energía inferior al gap (fig.1), podría excitaría un electrón situado en la banda de valencia hasta la banda intermedia en donde otro fotón le proporcionaría la energía restante para llegar a la banda de conducción. Vemos que este proceso sería análogo a situar un escalón para facilitar la transición entre dos puntos a distinta altura.

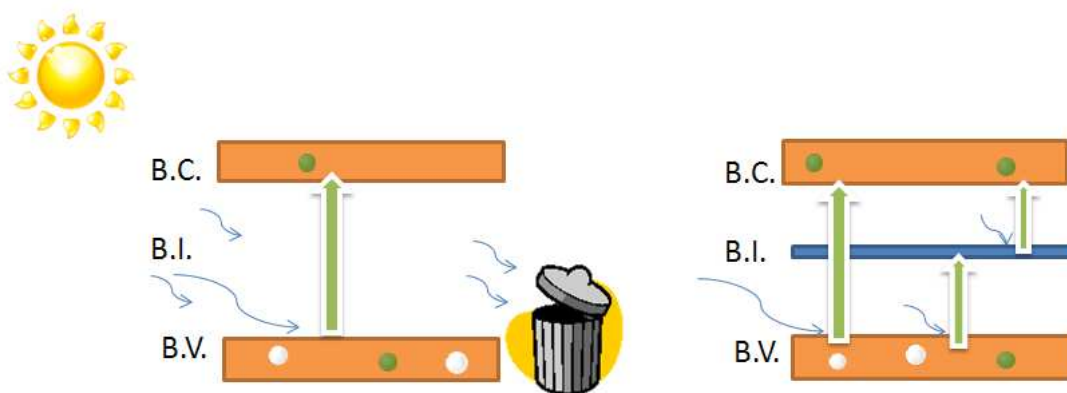


Figura 1. En la figura de la izquierda tenemos un semiconductor corriente, el cual solo es capaz de absorber los fotones de energía igual o superior a su gap. Por el contrario en la figura de la derecha, fotones con energía menor al gap, son también absorbidos gracias a la banda intermedia.

Actualmente toda esta tecnología está en fase de investigación y se han desarrollado ya dispositivos operativos. Cálculos teóricos predicen que las células solares basadas en materiales de banda intermedia podrían llegar hasta eficiencias del 63,1%, que sería un incremento en la eficiencia muy significativo, comparado con el record del 21 % de eficiencia de las células HIT [4].

Son varias las formas de conseguir un material de banda intermedia y muy distinta la tecnología en la que están basados. Entre los más destacados encontramos:

Puntos cuánticos.

Los niveles energéticos de los estados confinados de los puntos cuánticos se usan para crear una banda intermedia. La idea es que las funciones de onda de esos puntos cuánticos llegan a solaparse de manera que en vez de tener estados discretos obtenemos una banda, que tiene su valor de energía en el interior del gap. Para este tipo de materiales se ha conseguido generar fotocorriente para absorción de fotones con energía menor al gap [5].

Aleaciones altamente desajustadas.

Este tipo de materiales consisten en aleaciones de semiconductores de los grupos III-V o II-VI con elementos de una electronegatividad muy distinta (Oxígeno o Nitrógeno). En este caso la interacción de los niveles localizados de la impureza introducida con los estados deslocalizados del semiconductor es lo que forma la banda intermedia [6].

Semiconductores con una banda de impurezas profunda.

Este tipo de materiales forman la banda intermedia mediante la implantación de altas dosis de impurezas, que provocan concentraciones de en torno a 10^{20} cm^{-3} . Esta concentración de impurezas hace que sus funciones de onda se solapen y los niveles discretos de las mismas se conviertan en una banda de energía. Elementos como el titanio son los candidatos principales para formar estos niveles profundos dentro del gap[7]. El presente proyecto versa sobre este tipo de materiales, y se

enmarca dentro de una importante línea de investigación del grupo de Láminas Delgadas y Microelectrónica de la UCM.

El principal reto con que nos encontramos es que la impurificación necesaria para que se forme la banda intermedia está muy por encima del límite de solubilidad de la impureza dentro del semiconductor base. Este problema resulta de varios estudios teóricos en los cuales se indica que el límite mínimo de impurezas para que se forme una banda intermedia es del orden de $N = 5.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [8]. Este límite es conocido como límite de Mott.

Mediante implantación iónica se puede conseguir una concentración de impurezas de esas características, que supere el límite de Mott, pero como resultado obtendremos una amorfización del material base importante. Una de las técnicas más extendidas para recristalizar un semiconductor es el RTA (Rapid-Thermal-Annealing), que consiste en someter a la muestra a una temperatura muy alta ($\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) durante un periodo muy corto de tiempo (segundos). Esta técnica, en nuestro caso, no es apropiada ya que trabaja en régimen termodinámico y como consecuencia, el semiconductor base no aceptará impurezas por encima de su límite de solubilidad [9].

El presente trabajo parte de un estudio previo sobre la formación de una banda intermedia en silicio implantando impurezas de titanio. La elección del silicio está fundada en el hecho de ser el material más abundante en la corteza terrestre (28%), esto convierte al silicio en una materia prima accesible para cualquier estado o factoría que quiera trabajar con él. También debido a su abundancia, su precio es razonable y se ve afectado mucho menos a fluctuaciones económicas. La segunda razón por la cual se ha elegido el silicio es la gran inversión económica y científica que ha realizado la industria microelectrónica en la segunda mitad del siglo XX. Todas sus propiedades son muy conocidas ya que es un semiconductor muy estudiado en la literatura científica. Como impureza profunda existen estudios en los que se han seleccionado elementos como el selenio, el telurio o el azufre [9]. Trabajos anteriores muestran muy buenos resultados al implantar titanio en silicio. Esta impureza presenta un límite de solubilidad sólida en silicio del orden de 10^{14} cm^{-3} [10] que está casi seis órdenes de magnitud por debajo del valor requerido para superar el límite de Mott. Por otro lado, recientes cálculos predicen que la formación de la banda intermedia para el caso de impurezas de titanio en silicio sólo

se producirá cuando las impurezas ocupen posiciones intersticiales y no sustitucionales [7].

Los buenos resultados de esta línea han motivado la inclusión de estos materiales dentro de una célula solar. Por ello se ha propuesto como proyecto de investigación, el montaje de un sistema de pulverización catódica con la idea de fabricar una célula solar.

1.3 Células Solares de Silicio amorfo: Células HIT

Dentro de la segunda generación de células fotovoltaicas nos encontramos a las células basadas en el silicio amorfo(a-Si). Estas células presentan una eficiencia mucho menor que las células de silicio cristalino pero su bajo coste de fabricación las convierte en una alternativa comercial e industrial realista [11].

En la figura 2.a se puede ver la estructura de este tipo de células. Vemos una capa tipo p a-Si sobre un sustrato de silicio cristalino. En la figura 2.b vemos el diagrama de bandas de la heterounión que se produce al crecer silicio amorfo sobre silicio cristalino.

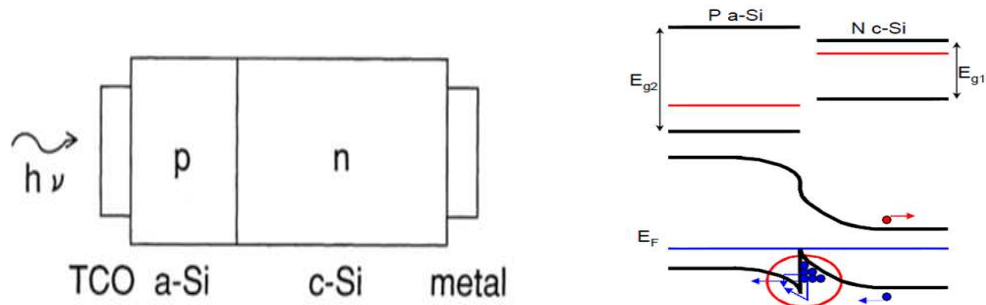


Fig. 2 Estructura de una célula de silicio amorfo (a) y su diagrama de bandas (b)

La eficiencia de este tipo de células a nivel comercial es del 8%. Su gran ventaja reside en el bajo coste de fabricación, principalmente porque los procesos térmicos de tratamiento son a baja temperatura. Como se observa en la figura 3 Las células convencionales de silicio cristalino tienen unos procesos de difusión que llegan a los 1000 °C, mientras que en el proceso de fabricación de una célula basada en silicio amorfo no se superan los 300°C. Esto nos lleva rápidamente a la conclusión de que esta estructura se puede fabricar a coste más reducido y por tanto tiene una directa aplicación a la producción en masa.

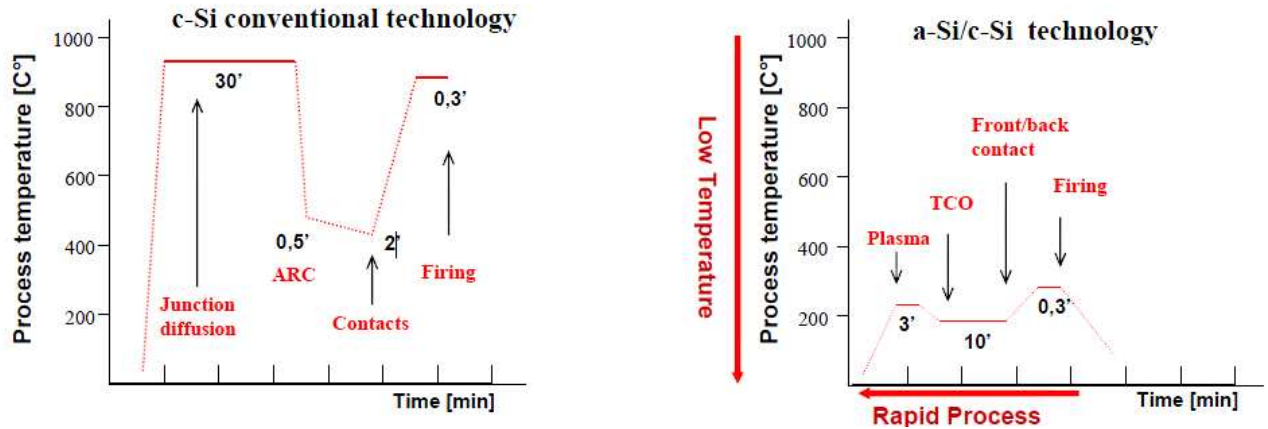


Fig.3 Comparativa de los procesos de fabricación del a-Si y del c-Si [12]

El principal problema de las células de silicio amorfo es que la corriente en inversa, que tiene un valor muy alto (de 10^{-6} A/cm²). Esto es debido a que en la intercara de la heterounión aparece una alta densidad de estados localizados.

A partir de este problema Sanyo diseñó un nuevo proceso de fabricación para optimizar dicha heterounión. Desarrollaron la tecnología “Artificially Constructed Junction” (ACJ). Dicha tecnología consiste en depositar varias capas muy delgadas para conseguir los perfiles deseados. A raíz de esta tecnología nacen las células solares HIT (Heterojunction with intrinsic thin- layer) [11].

Estas células tienen como componente más novedoso e importante la capa intrínseca de silicio amorfo hidrogenado. Dicha capa es muy delgada (típicamente de 5-10 nm) debido a que al ser intrínseca tiene una resistividad muy alta. Su cometido principal es pasivar la superficie de unión entre el silicio amorfo dopado y el silicio cristalino y así conseguir reducir la densidad de estados de la intercara. La aparición de las células HIT supuso una gran revolución en el mercado de los paneles solares. Desde entonces la investigación en este tipo de estructuras ha sido incesante hasta llegar al estado actual de estos dispositivos que se puede apreciar en la figura 4. En dicha figura vemos como se ha aplicado un texturizado a la célula para mejorar las pérdidas debidas a la reflexión, la capa de silicio amorfo tipo n actúa como contacto trasero BSF (back surface field) y se ha realizado una estructura simétrica que reduce el stress térmico y mecánico.

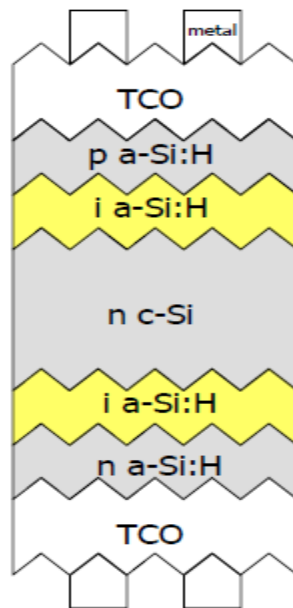


Fig. 4 Estructura de la Célula HIT [13]

Mediante una optimización de los parámetros de la estructura anterior, SANYO, alcanzó un rendimiento máximo del 23% en 2009 [14].

Todas estas virtudes y posibilidades de este tipo de estructura son las que hacen tan interesante el estudio de las células HIT y el motor de este proyecto.

Célula Solar de Banda Intermedia

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo último en el cual se enmarca este proyecto, es la fabricación de una célula solar en la cual se pretende introducir el material de banda intermedia. La elección de la estructura HIT se presenta como la más adecuada por sus procesos de fabricación a baja temperatura para no dañar la red recristalizada, no modificar la posición de los átomos de titanio, y por los buenos rendimientos obtenidos en células comerciales. Además, introducir el material de banda intermedia solo requiere añadir dos procesos adicionales en la cadena, sin modificar los procesos para la célula HIT normal. En la figura 5 se observa la estructura de la célula tal y como quedaría ya fabricada.

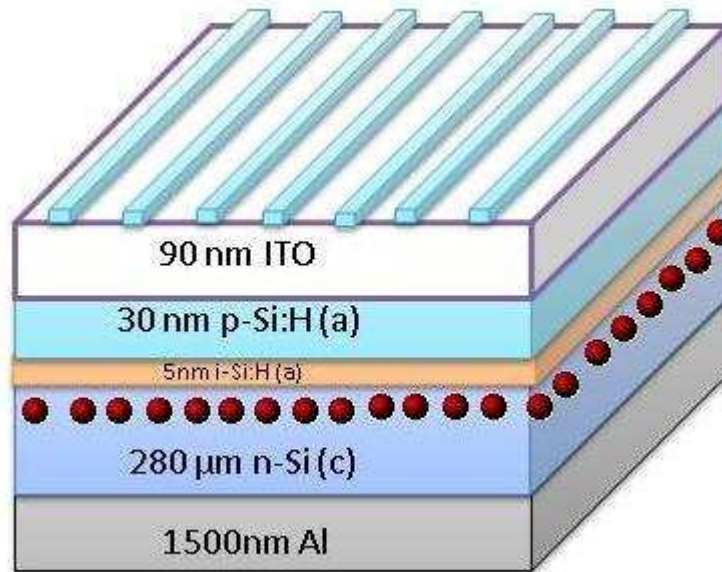


Figura 5. Célula solar HIT en la cual el sustrato tipo n de 280 μm tiene implantado titanio en su cara superior.

Teóricamente el material de banda intermedia provocaría un aumento de la eficiencia de la célula HIT, debido a la absorción de energías inferiores al gap en el material de banda intermedia.

1.4 Resultados previos

En los últimos años se ha producido un incremento sustancial en la investigación de los materiales de banda intermedia. Muchos grupos se han unido a la investigación de estos materiales debido a los resultados que se están obteniendo y al gran abanico de posibilidades que presenta.

Más concretamente, para la formación de materiales de banda intermedia mediante impurezas profundas, se ha hecho uso de procesos de implantación iónica. Mediante un posterior tratamiento térmico por láser pulsado, ha sido posible obtener concentraciones de titanio en la red del silicio muy superiores al límite teórico de Mott. La alta calidad cristalina indica que se ha evitado la formación de fases de compuestos no deseadas tales como el siliciuro de titanio [15, 16]. Posteriores estudios exhaustivos de caracterización estructural mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X en incidencia rasante confirman una excelente recuperación cristalina tras el procesado del material [17].

Otros estudios han mostrado una importante recuperación del tiempo de vida medio de los portadores de carga en materiales implantados con altas dosis de impurezas profundas y procesados mediante la técnica del láser pulsado [18]. Todos estos resultados se enmarcan dentro de la teoría de los materiales de banda intermedia.

Dentro de la investigación llevada a cabo por el grupo de láminas delgadas y microelectrónica, se han realizado medidas de caracterización eléctrica de muestras de silicio implantadas con titanio. De esta investigación se obtuvo información acerca de las propiedades de transporte electrónico. Se han realizado medidas de resistencia de hoja a temperatura variable (7 K – 300 K) utilizando la técnica de van der Pauw, con el fin de obtener la resistividad del nuevo material. El método de van der Pauw minimiza la resistencia de los contactos y cuando medimos solo tenemos en cuenta la muestra. Así mismo, se realizaron medidas de efecto Hall a temperatura variable, fue posible obtener información de la concentración de portadores de carga así como de la movilidad de los mismos.

Los resultados experimentales han sido explicados satisfactoriamente haciendo uso de un modelo analítico de bicapa de materiales semiconductores, en la cual la capa implantada y el sustrato se comportan como una unión de material de banda intermedia con silicio tipo n [19].

Por último, en el campo de las propiedades ópticas, se ha obtenido el resultado más prometedor con vistas a las aplicaciones fotovoltaicas del nuevo material de banda intermedia. Se ha obtenido el coeficiente de absorción mediante la realización de medidas de transmisión y reflexión, y se observó una absorción muy intensa para energías por debajo del gap del silicio, con valores del coeficiente de absorción del orden de $4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ y 10^4 cm^{-1} [20].

1.5 Objetivos

El objetivo principal de este proyecto será la puesta en marcha de un sistema de pulverización catódica de alta presión para la fabricación de láminas de silicio amorfo hidrogenado. Este sistema será utilizado para la fabricación de células fotovoltaicas HIT en las que se pretende integrar materiales de banda intermedia.

Para la puesta a punto del sistema se desarrollará un meticuloso plan de trabajo mediante el cual se analizarán las carencias y debilidades del sistema, para su posterior corrección.

Se fabricarán y caracterizarán láminas de silicio amorfo bajo distintas condiciones de depósito y mediante distintas técnicas, para poder tomar decisiones lo más objetivas y realistas posibles.

Como sustratos se utilizarán: silicio con el objeto de conocer la composición de las muestras, y porta-muestras de vidrio para realizar medidas de transmitancia y reflectancia con objeto de conocer el índice de refracción, el gap, velocidad de depósito y el grosor.

También se prepararán muestras con escalones para comprobar los grosores calculados mediante técnicas de perfilometría. Estas medidas se llevarán a cabo en dos perfilómetros distintos, uno mecánico y otro óptico.

Se realizarán distintas series de medidas atendiendo a diferentes distancias entre el porta-sustratos y el blanco con el fin de obtener la velocidad óptima de depósito. Se realizará otra serie de medidas para diferentes tiempos de proceso, y otra serie para optimizar el tiempo necesario para acondicionar el plasma.

Cada uno de los procesos de depósito se monitorizarán mediante un equipo de diagnóstico óptica, que nos da un espectro completo del plasma para un posterior análisis de los picos de emisión. Con este procedimiento se identificarán las especies presentes dentro de la cámara.

II Capítulo 2. Técnicas Experimentales

En este capítulo se van a exponer las técnicas experimentales utilizadas para el desarrollo de este proyecto. Primeramente comentaré las técnicas de crecimiento, poniendo especial interés en la técnica de pulverización catódica-PVD, que es la principal técnica de crecimiento empleada en este trabajo. También comentaré otras técnicas usadas para crecer láminas que se han usado para comparar medidas. Posteriormente comentaré las técnicas de caracterización que se han empleado para cada tipo de material.

II.1 Fabricación de la lámina de a:Si

En la literatura científica se referencian dos técnicas principales a la hora de fabricar silicio amorfo. Una de ellas es mediante PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) que mediante la introducción de precursores en una cámara se consigue realizar una reacción química que provoca el depósito de una capa de silicio sobre un sustrato. Normalmente se provoca un plasma dentro del reactor para favorecer la reacción y optimizar el depósito.

La otra técnica con la que se pueden depositar láminas delgadas es la pulverización catódica o PVC (Physical Vapor Deposition) que será la técnica empleada en este proyecto.

II.1.1 Pulverización catódica

La pulverización catódica o *sputtering* es uno de los métodos para el depósito de láminas delgadas que más se usa en la actualidad. Su popularidad deriva de la sencillez de su proceso físico, de la versatilidad de la técnica y de la flexibilidad y posibilidades de personalización que ésta ofrece. Su uso está ampliamente extendido a las industrias de semiconductores, de medios de grabación, del automóvil, cristalera, así como otras más específicas, como por ejemplo en la fabricación de sensores o sistemas ópticos. Por otro lado, materiales que, debido a su alto punto de fusión, se evaporan con dificultad o no se evaporan mediante otras técnicas, pueden ser depositados con facilidad gracias a la pulverización catódica. Hay varios tipos de pulverización catódica, que van desde la simple descarga de

(corriente continua) en materiales conductores al más sofisticado de pulverización catódica con magnetrón funcionando en rf (radio frecuencia). En todas ellas la idea siempre es la misma: se trata de bombardear la superficie del blanco que queremos evaporar con iones de gas muy energéticos, para que estos transmitan su energía a los átomos del blanco que, de esta manera, es pulverizado. Los átomos así arrancados pueden después depositarse sobre un sustrato para formar láminas delgadas o recubrimientos. La propia naturaleza de la pulverización catódica permite el uso de iones que gobiernen tanto la química como la estructura de las láminas [21].

Cuando las partículas chocan con el blanco con energías comprendidas entre 5 y 10 KeV provocan la migración de átomos del blanco al gas. Estas partículas son las que posteriormente se depositan en nuestro sustrato. Estos márgenes de energía se deben cumplir ya que por encima de 10 KeV se produciría implantación iónica y por debajo de 5 KeV se produciría la reflexión de las partículas.

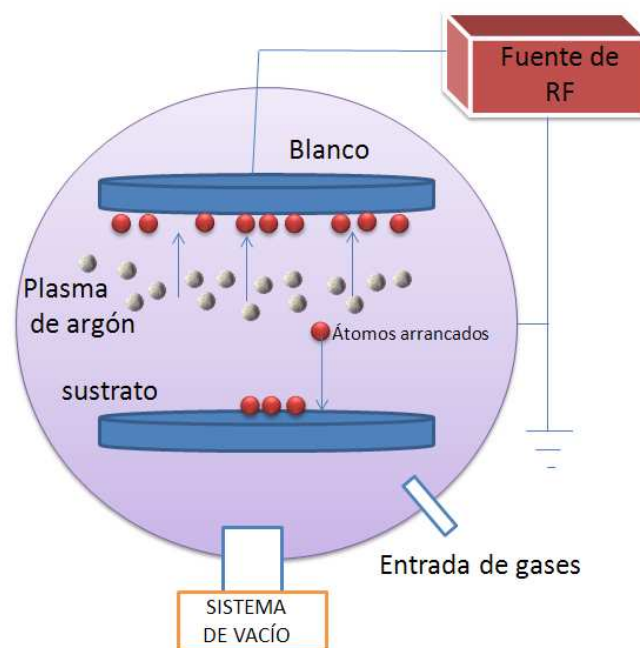


Figura 6. Pulverización catódica

En nuestro caso particular, la pulverización catódica se presenta como una técnica muy útil para fabricar una célula solar de banda intermedia ya que otras técnicas calentarían las muestras o las contaminarían, perdiendo así las características del material de banda intermedia. Por otro lado esta técnica

reproduce fielmente la composición del blanco en la capa depositada, lo cual nos permite crear una capa de silicio amorfo con un dopado deseado.

Cada uno de los procesos se monitorizó mediante un sistema de diagnóstico óptica. Este sistema consiste en una serie de detectores enfocados al interior de la cámara por medio de unas fibras ópticas. Dichos detectores analizan la radiación emitida por el plasma que se traduce en un gráfico que nos muestra los picos de radiación del espectro. Los detectores son cuatro y son de la marca StellarNet, Inc.

Mediante este procedimiento, comparando los datos con los resultados tabulados [22], se pueden obtener que especies están presentes en el plasma, tanto atómicas como moleculares.

Este método ha sido ampliamente usado en el seno del Grupo de Láminas Delgadas y Microelectrónica. Durante el transcurso de este proyecto se ha reemplazado el sistema de diagnóstico óptica que venía siendo usado por uno nuevo. Este nuevo sistema llegó en octubre de 2011 al grupo y su puesta en marcha, optimización y obtención del máximo rendimiento del dispositivo son parte de este proyecto.

II.1.2 Otras técnicas de crecimiento

Con objeto de comparar los resultados obtenidos mediante pulverización catódica, se depositaron muestras de silicio amorfo mediante otras técnicas. Comentaré brevemente los sistemas que hemos usado en este sentido.

Evaporación por haz de electrones

Este sistema consta de una cámara dentro de la cual hay varios crisoles con distintos materiales a evaporar. Sobre el material que se quiere evaporar, incide un haz de electrones muy energético que lo evapora para posteriormente depositarse sobre un sustrato debidamente colocado en la parte superior de la cámara. El sistema costa también de un obturador que impide que se deposite material durante la puesta en marcha del sistema y nos permite tapar la muestra cuando tenemos la cantidad de depósito deseada.

Por otro lado, para medir el grosor de la capa depositada, disponemos de un cristal de cuarzo que está vibrando constantemente y según la cantidad de material

que le llega vibra de con una frecuencia u otra. Esta variación en la vibración se traduce a una señal eléctrica que llega a un ordenador en donde podemos controlar el grosor de la capa depositada.

También en este sistema es necesario tener una bomba turbo-molecular permanentemente conectada a la cámara para asegurarnos de tener un vacío de 10^{-6} mbar.

Esta técnica es ampliamente usada para depositar capas metálicas (normalmente contactos) en dispositivos microelectrónicos y en células solares. Su uso para depositar láminas delgadas no es muy aconsejable sobre todo por la dificultad de introducir un dopado controlado y por la contaminación de sustancias no deseadas.

Por este motivo, el objeto de usar esta técnica es solamente caracterizar el silicio amorfo mediante medidas en FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), de transmitancia y de reflectancia.

El sistema de evaporación pertenece al CAI de técnicas físicas de la UCM, y está montado dentro de la sala blanca del mismo.



Figura 7. Sistema de evaporación por haz de electrones

ECR-CVD

Mediante la técnica ECR-CVD (Electron Cyclotron-Resonance Chemical Vapor Deposition) se han realizado una serie de depósitos de láminas de silicio amorfo. El funcionamiento de este sistema consiste en la introducción de un precursor, silano, en una cámara en donde reacciona químicamente. Mediante un plasma, disociamos la molécula de SiH_4 , y conseguimos depositar silicio amorfo sobre un sustrato. Los depósitos mediante esta técnica han sido utilizados con el objetivo de comparar el silicio amorfo crecido mediante pulverización catódica.

El sistema de ECR-CVD pertenece al CAI de técnicas físicas de la UCM, y está montado dentro de la sala blanca del mismo.

II.2 Técnicas de Caracterización

En este apartado se comentarán las distintas técnicas usadas para la caracterización de las láminas crecidas. Los parámetros que queremos obtener son la energía del gap, el grosor de la lámina, el índice de refracción, el coeficiente de absorción y la composición de las láminas crecidas.

II.2.1 Medidas de transmisión y reflexión. GRAFO

Mediante las medidas de transmitancia y reflectancia se pueden obtener varios parámetros característicos del material como son el Gap, el índice de refracción y el coeficiente de absorción.

El espectrofotómetro utilizado es el modelo Perkin-Elmer Lambda 9 UV-VIS-IR perteneciente al CIEMAT y las medidas se realizaron en el rango de longitudes de onda de 300 nm a 1700 nm. Este sistema consta de lámpara de wolframio que emite luz policromática que incide sobre un monocromador. Este monocromador seleccionará una única longitud de onda que incide sobre la muestra con una resolución de 2 nm.

Posteriormente, la luz transmitida a través de la muestra incidirá sobre un detector que registrará la intensidad final transmitida. Para realizar las medidas de reflexión se ha utilizado el mismo sistema, aunque difiere ligeramente del empleado para las medidas de transmisión. En este caso es necesario utilizar la esfera

integradora que tiene el sistema. La luz de una determinada longitud de onda entrará por una pequeña abertura en la esfera integradora, en donde incidirá directamente sobre la superficie de la muestra, la cual reflejará una determinada intensidad. Esta luz reflejada, se difundirá en todo el interior de la esfera y por último el detector registrará la intensidad de luz recibida, teniendo en cuenta el área total de la esfera. El esquema del sistema se puede apreciar en la figura 8.

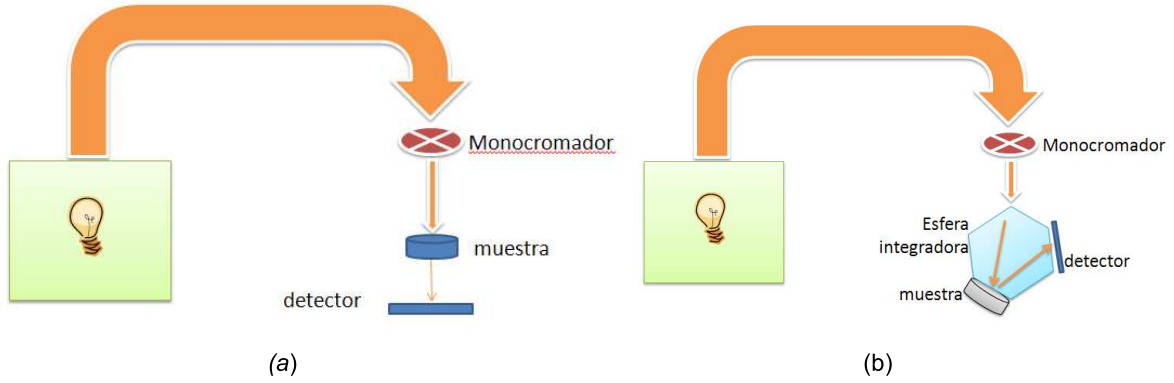


Figura 8. Esquema del espectrofotómetro midiendo transmitancia (a) y reflectancia (b)

Para analizar las medidas de Transmitancia y Reflectancia vamos a utilizar la herramienta informática GRAFO. Este programa fue desarrollado en el seno del Grupo de Láminas Delgadas y Microelectrónica con el objeto de trabajar con este tipo de medidas [23]. Esta herramienta agrupa un conjunto de algoritmos que nos permiten calcular el índice de refracción, el espesor y el coeficiente de absorción a partir de las medidas experimentales. El algoritmo usado en este proyecto ha sido el propuesto por Hernandez-Rojas et al. [24] cuyas soluciones vienen dadas por el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{1+R}{T} = \frac{(n_0^2 + n_1^2 + k_1^2)A + (n_0^2 - n_1^2 - k_1^2)B}{16n_0^2(n_1^2 + k_1^2)n_2^2} \quad (1)$$

$$\frac{1-R}{T} = \frac{n_1C + k_1D}{8n_0(n_1^2 + k_1^2)n_2^2} \quad (2)$$

En donde:

$$A = 2(n_1^2 + n_2^2 + k_1^2)(n_0^2 + n_2^2) \cosh(2\alpha_1) + 8n_0n_1n_2^2 \sinh(2\alpha_1) \quad (3)$$

$$B = F_C [2(n_1^2 - n_2^2 + k_1^2)(n_0^2 + n_2^2) \cos(2\gamma_1) - 8n_0k_1n_2^2 \sin(2\gamma_1)] \quad \alpha_1 = 2\pi k_1 d_1 / \lambda \quad (4)$$

$$C = 2(n_1^2 + n_2^2 + k_1^2)(n_0^2 + n_2^2) \sinh(2\alpha_1) + 8n_0n_1n_2^2 \cosh(2\alpha_1) \quad \gamma_1 = 2\pi n_1 d_1 / \lambda \quad (5)$$

$$D = F_C [2(n_1^2 - n_2^2 + k_1^2)(n_0^2 + n_2^2) \sin(2\gamma_1) - 8n_0k_1n_2^2 \cos(2\gamma_1)] \quad (6)$$

El parámetro F_c (factor de coherencia) da cuenta de la uniformidad de la muestra siendo $F_c = 1$ una muestra totalmente plana sin rugosidades. Este factor es puramente empírico. Mediante aproximaciones a los valores de espesor y factor de coherencia, GRAFO, soluciona el sistema de ecuaciones anterior, y nos saca un mapa de raíces en donde podemos ver si el espesor está sobrestimado o subestimado. Al final obtenemos un índice de refracción en función de la energía, ajustado a la ley de Cauchy, un espesor de la lámina, y un factor de coherencia. Con estos valores obtenidos obtenemos el coeficiente de absorción y consecuentemente el valor del gap, sin más que ajustar a:

$$T = (1 - R)^2 e^{-E\alpha} \quad (7) \quad \text{y} \quad \sqrt{E\alpha} = K'(E - E_G \pm E_p) \quad (8)$$

II.2.2 Medidas FTIR

Mediante medidas en FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) podemos conocer la composición química y los tipos de enlaces de nuestra lámina de silicio amorfo. Este método de medida presenta la gran ventaja de que es no destructivo, ya que se basa en la absorción de la radiación debida a las distintas vibraciones de los átomos [25]. En nuestras medidas el sustrato en el cual se ha depositado la muestra es silicio pulido por las dos caras y el equipo utilizado es un Nicolet Magna-IR 752 series II espectrometer situado en el CAI de espectroscopía infrarrojo-Raman de la UCM.

Dentro de este rango de número de onda (500 a 4000 cm^{-1}), las moléculas en el seno de nuestra lámina, vibran para una energía concreta, lo que se traduce en picos de absorción en el espectro. Estas medidas se han empleado principalmente para la determinación de las especies presentes en la lámina para realizar las oportunas consideraciones sobre la optimización del sistema.

II.2.3 Medidas GDOES

El sistema GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) ha sido empleado en este trabajo para la determinación de la composición química de las láminas. El proceso consiste en un bombardeo de la muestra mediante un plasma que arranca los átomos de la lámina atacada. Mediante un sistema de análisis se

monitoriza la composición de las especies arrancadas y se va recogiendo el en que cantidad están presentes especies en la lámina.

Con este sistema podemos obtener la composición y ver las especies no deseadas que tenemos en nuestra lámina. También con este procedimiento hemos medido el grosor de la capa depositada para compararlo con los otros métodos aquí descritos.

Las medidas han sido realizadas en el Dpto. Superficies y Recubrimientos, ICMM-CSIC y los resultados obtenidos mediante este procedimiento han sido muy reveladores y aclaradores a la hora de tomar decisiones sobre nuestro sistema.

I.2.4 Medidas perfilómetros

Durante el transcurso de la toma de medidas, también se han realizado medidas en perfilómetros con la idea de poder compara los resultados de varias técnicas entre sí. Los perfilómetros son dos: uno mecánico y otro óptico. El dispositivo óptico está en el laboratorio del Grupo de Láminas Delgadas y Microelectrónica, mientras que el mecánico se encuentra en la sala blanca del CAI de Técnicas Físicas.

El perfilómetro mecánico, de la marca Sloan y el modelo Dektak, consta de una aguja, conectada a un circuito eléctrico y una trazadora de papel milimetrado, que se desplaza a lo largo de un escalón previamente preparado en nuestra muestra. La señal eléctrica dada por la aguja al subir y bajar en su desplazamiento, es recogida y amplificada para posteriormente mandársela a una trazadora que pinta sobre papel milimetrado. Este sistema tiene una resolución de decenas de nm y su utilidad se centra en la rapidez de sus resultados y en conocer el orden de magnitud del grosor de las láminas.

El perfilómetro óptico, marca Veeco y modelo Wyko NT1100, basa su funcionamiento en la diferencia de camino óptico que realiza la luz al incidir sobre un escalón. Las interferencias producidas por este motivo nos dan una medida clara y muy precisa del grosor de la lámina. Debido a que el aparato está todavía en una fase de optimización por parte del grupo, se optó por realizar sólo las medidas necesarias, aunque los resultados obtenidos coinciden con los otros métodos.

Tanto uno como otro perfilómetros son tan sensibles que están situados cada uno en una mesa anti vibración, debido a que cualquier mínima perturbación nos daría una medida errónea.



a)



b)

Figura 9. Perfilómetros a) mecánico b) óptico.

III Capítulo 3. Resultados experimentales. Análisis

En este capítulo vamos a exponer el trabajo realizado en el montaje y calibración del sistema de pulverización catódica y los dispositivos introducidos a posteriori para mejorar el sistema. También comentaremos los resultados de caracterización realizados a varias láminas de silicio amorfo y su influencia en la mejora del sistema. Por último se expondrá algunos de las principales dificultades encontradas durante el desarrollo de este proyecto, sus soluciones pasadas, presentes y futuras.

III.1 Montaje y calibración del sistema de pulverización catódica.

El tipo de sistema de pulverización catódica empleado en este proyecto es el RF-sputtering. Dado que nosotros no vamos a trabajar con blancos aislantes podríamos usar el dc-sputtering, pero por la gran polivalencia de esta técnica para su posterior uso en otras investigaciones nos hemos decantado por este. Además el

grupo de láminas delgadas y microelectrónica tiene una larga experiencia en este tipo de sistemas.

El equipo montado (fig. 10) consta de una cámara donde se produce el plasma (1), una fuente de radiofrecuencia de la marca Hüttinger modelo PFG 300 RF (2), un controlador de flujo de entrada de gases (3), un medidor de presión (4) que a su vez controla el sistema de vacío que consta de una bomba turbo-molecular (5) apoyada por una bomba rotatoria (fig. 11). Entre la fuente de radio-frecuencia y el electrodo negativo, metemos una caja de acoplo (6) cuyo objetivo es conseguir que la potencia reflejada hacia la fuente sea cero y no se dañe. Por último el sistema consta de una guillotina (7) entre la cámara y la bomba turbo-molecular cuyo objetivo es estrangular el flujo de gas que la turbo-molecular extrae de la cámara. Debido a las condiciones de depósito, la turbo-molecular debe estar extrayendo gas de la cámara mientras lo introducimos por un conducto al otro extremo de la cámara.

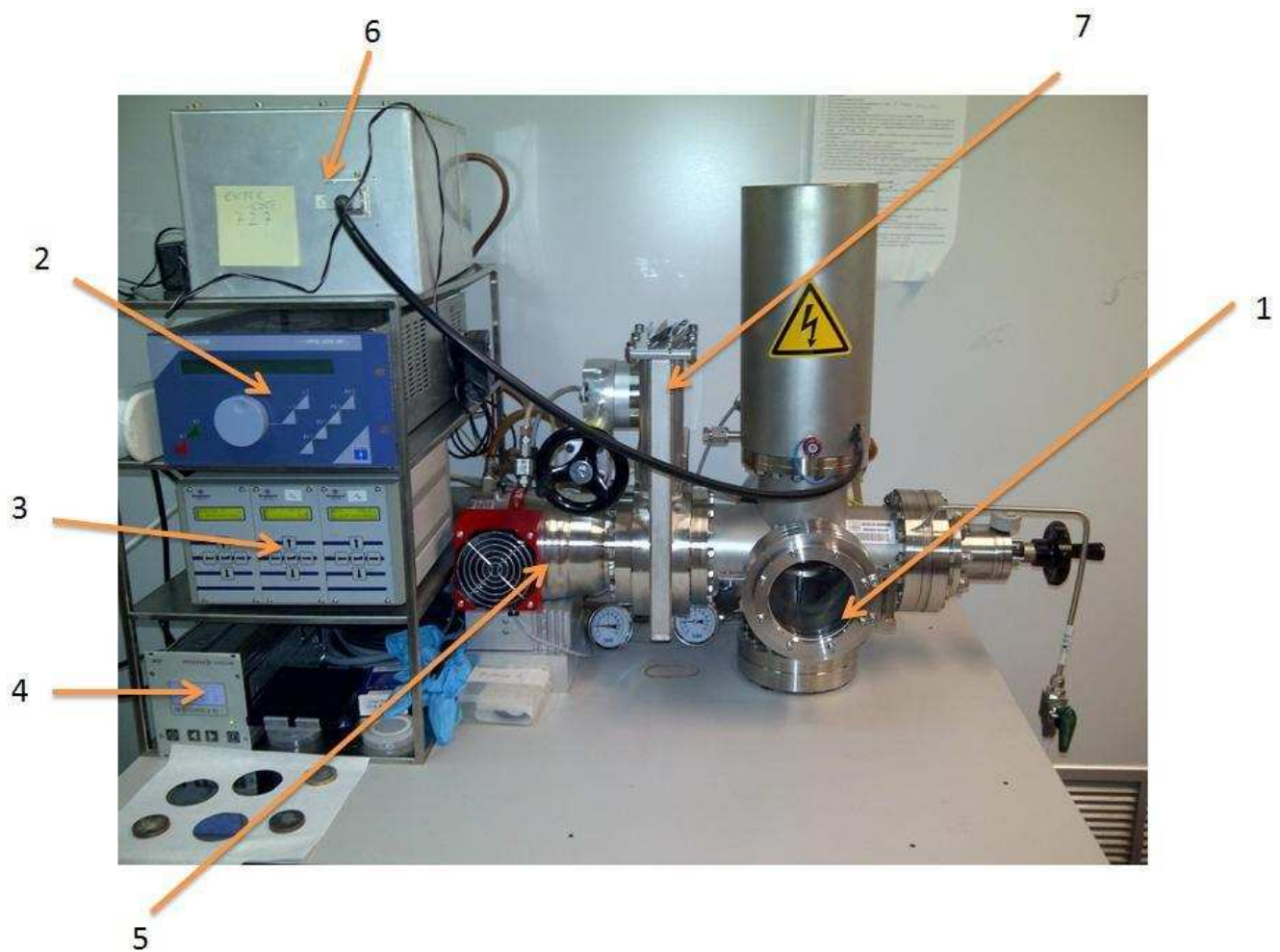


Figura 10. Montaje del sistema de pulverización catódica.(1)cámara del proceso,(2)fuente de radiofrecuencia,(3) controlador de flujo de los gases,(4) controlador del sistema de vacío,(5) bomba turbomolecular,(6) condensadores de acoplo,(7) guillotina.

Por último, en la parte trasera de la foto de la figura 10 se encuentra el medidor de presión de la marca Pfeiffer y modelo PKR 251. Este sistema consta de filamento alrededor del cual se forma un pequeño plasma que lo bombardea. Esta señal es transmitida a un sensor de presión que nos da la medida.

También se ha fabricado una caja para el control del flujo de gases, en la cual hemos realizado tres entradas, argón de muy alta pureza para el proceso, Argón de venteo e hidrógeno (también de alta pureza), y una única salida. Dentro de la caja están los controladores de flujo que son monitorizados y controlados en (3) de la figura 10. Las botellas de estos tres gases se encuentran en el pasillo de servicios de la sala blanca (fig. 11).



Figura 11. Botellas de gases en el pasillo de servicio. En la parte inferior derecha de la fotografía se puede observar la bomba rotatoria.

Durante los depósitos se realizaron análisis de composición del plasma mediante un equipo de diagnosis óptica. Dicho equipo consta de cuatro módulos que analizan cada uno de ellos un rango del espectro de emisión de los átomos y de las moléculas presentes en el plasma. Mediante cuatro cables de fibra óptica trasladamos la luz del plasma a cada uno de los equipos y, a su vez, cada uno tiene un cable usb conectado a un ordenador en donde analizamos los resultados mediante un software suministrado por el fabricante.

Cada uno de los módulos tiene una red de difracción que separa la luz en las distintas longitudes de onda para que después incidan en un detector CCD de 2048 pixeles en donde se registran las cuentas que llegan en función de la longitud de onda. La resolución del sistema es de 0,25 nm y sumando los cuatro módulos barremos la longitud de onda desde los 200 nm a los 1000 nm. En la figura número 12b observamos los cuatro módulos del sistema de diagnóstico óptica y las fibras ópticas colocadas en la ventana de nuestro sistema. Para la sujeción de las fibras sobre la cámara, hemos fabricado un sistema mediante el cual podemos mantener las fibras midiendo durante el tiempo que dura el proceso. El sistema consta de de dos piezas separadas, de aluminio, que pueden ser unidas mediante dos imanes. Una de ellas va encajada en la ventana de la cámara y la otra consta de 6 orificios para introducir las fibras en dos “formaciones” distintas. El objeto de esto último es poder usar el sistema en otros sistemas de pulverización catódica. El sistema lo podemos ver en la figura 12 a.

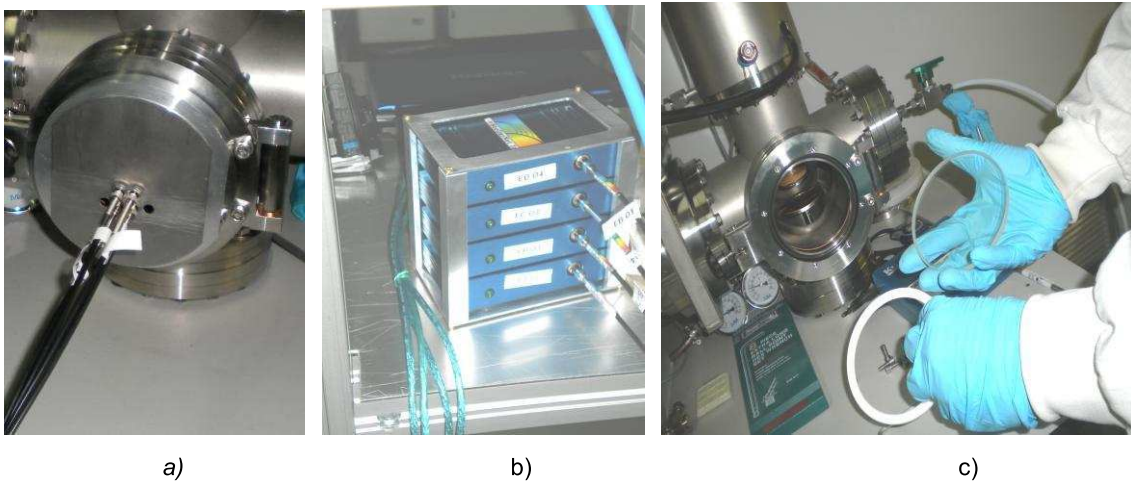


Figura 12. Sistema de diagnóstico óptica: a) soporte, b) módulos y c) ventana de cuarzo

Durante el crecimiento de láminas de silicio han sido varias las necesidades y limitaciones que hemos observado en el sistema, y que hemos corregido. La primera, en relación con el sistema de diagnóstico óptica, fue la ventana por la cual observábamos. Esta ventana era de vidrio, y como es sabido, el vidrio absorbe la radiación por debajo de 300 nm (varía según el tipo de vidrio). Este hecho provoca “ceguera” en nuestro sistema para longitudes de onda por debajo de este valor. Por este motivo se compró y montó una ventana de cuarzo que nos permite medir la zona del ultravioleta que comprende hasta los 200 nm. En la figura 12.c podemos ver la ventana.

Otro problema con el que nos hemos encontrado guarda relación con el agua de refrigeración. En un principio se refrigeró mediante agua el blanco del sistema de pulverización catódica únicamente. Tras la realización de varios procesos se observó la necesidad de refrigerar también la bomba turbo-molecular, ya que a las presiones que pretendemos trabajar, la bomba trabaja a potencias altas, y provocaba un sobrecalentamiento en la misma. Por otro lado, pero en relación también con el agua refrigerada, se produjeron varios cortes de la misma por razones externas a este proyecto. Esto nos llevó a introducir un sistema de seguridad como control de la fuente de radiofrecuencia (fig. 13). Este sistema consta de una boya flotante que se introduce en el circuito de refrigeración, y, si el agua está circulando, empuja la boya, y esta cierra el circuito. En el caso de que durante el proceso se corte el agua, la boya baja y el circuito permanece abierto. Entre este sistema y la fuente de radiofrecuencia se ha fabricado un sistema de control del dispositivo. Este sistema consta de un relé, que salta al cortarse el agua y apaga la fuente de radiofrecuencia para evitar un calentamiento del blanco y dañarlo. El dispositivo fabricado, así como el circuito diseñado se muestran la figura 13.

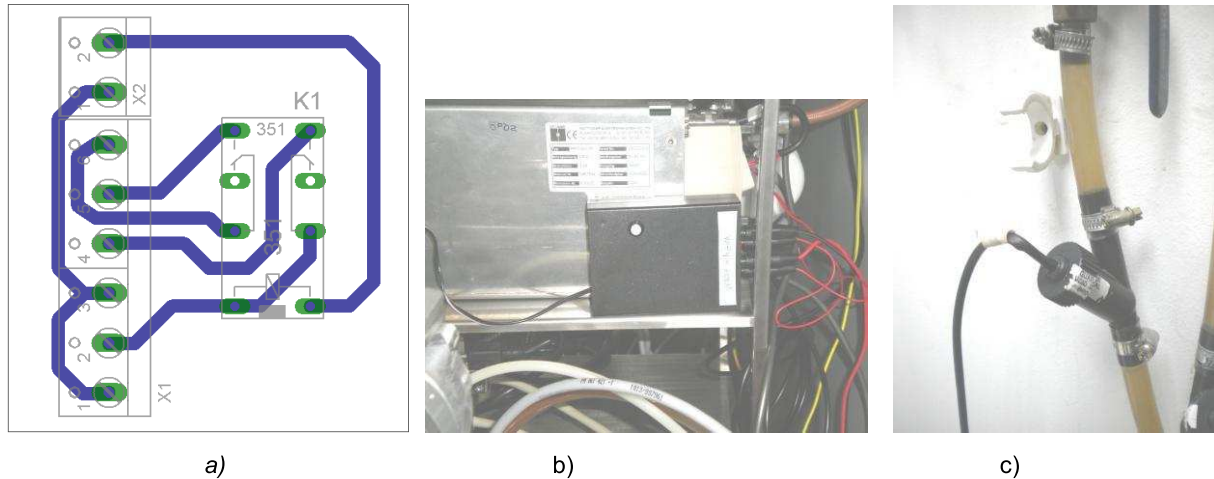


Figura 13. sistema de control del agua a) circuito del sistema, b) dispositivo encapsulado, c) boya

Como agregado a este sistema de seguridad se introdujeron dos termómetros, uno a la salida del blanco y otro a la salida de la turbo-molecular, con el objetivo de controlar la temperatura del agua refrigerada ya que a partir de los 20 °C podría sufrir sobrecalentamiento.

Otra de las necesidades del sistema la encontramos a la hora de crecer las láminas y es impedir que se deposite algo de material durante el acondicionamiento

del blanco. Esto provocaría la presencia de especies no deseadas en las primeras capas de nuestra lámina y, sobretodo, no estaríamos controlando la velocidad real de crecimiento, lo que afectaría a la reproducibilidad del proceso. Con objeto de corregir esto introdujimos en el sistema un obturador que cubre el porta sustratos impidiendo así que se deposite nada. Se ha fabricado un cabezal que recubre el porta sustratos con un diseño personalizado para nuestro sistema, que consta de unos labios laterales que impiden que se depositen las posibles partículas que entren por el lateral.

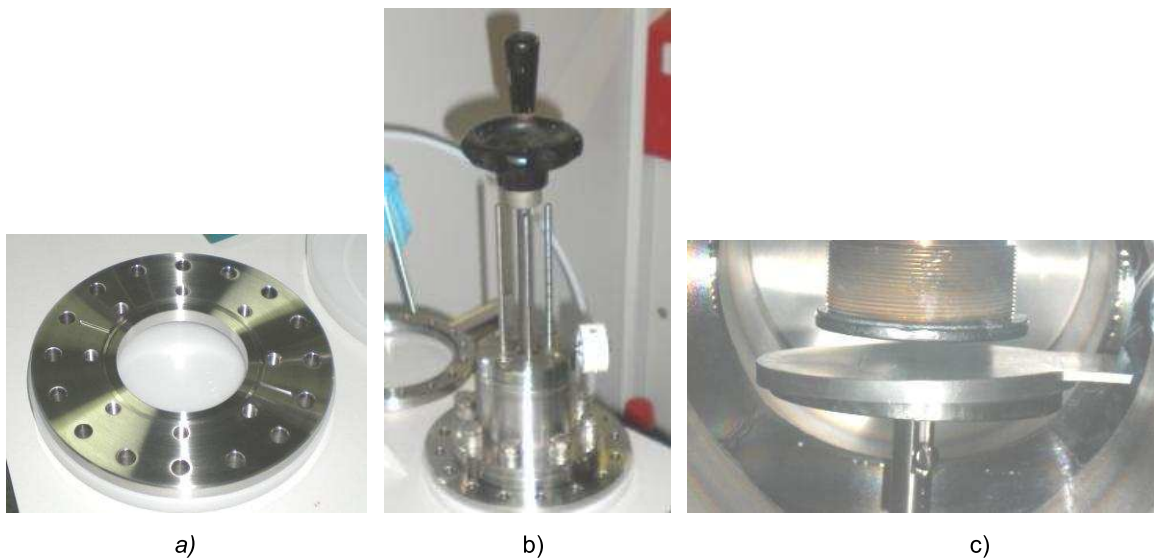


Figura 14. a) boca de conexión, b) obturador y c) Cabezal del obturador

El problema de la colocación del obturador fue que el único sitio posible para tal efecto era la entrada de gases del sistema. Además la boca de conexión del obturador no coincidía con la boca de nuestra cámara. Por este motivo se mando fabricar una pieza que corrigiese este problema y a la vez permitiese la entrada de gases por un lateral, ya que la nueva distribución así lo requería.

Según avanzábamos con la fabricación y caracterización de láminas, nos fuimos encontrando con el principal obstáculo de este proyecto: la composición química de las láminas crecidas. El análisis de fondo de este tema se analizará más adelante, pero las mejoras introducidas en el sistema, provocadas por esta motivación se comentarán a continuación.

Nos encontramos con que en el interior del mástil por el cual se introduce la radiofrecuencia, se nos estaba formando un plasma, que atacaba una pieza cerámica de nitruro de boro (fig. 21 b). Por este motivo se diseño otra pieza

cerámica de manera que no se hubiese espacio libre para la formación de un plasma. Esta nueva pieza se construyó en MACOR, una cerámica mecanizable. En esta misma dirección se tomó la decisión de cambiar el pegamento con el cual se pegó el blanco, ya que bajo ciertas condiciones de temperatura, gasifica grupos NH al ambiente. Por este motivo pegamos el blanco con una aleación de Indio-Plata. Como veremos más adelante, la composición química de las láminas ha condicionado el desarrollo de este proyecto.

III. 2 Crecimiento de láminas de Silicio Amorfo

Como parte del montaje del sistema, se procedió al depósito de varias láminas de silicio amorfo, bajo ciertas condiciones.

Se han depositado 27 láminas sobre porta sustratos de vidrio y 35 sobre obleas de silicio cristalino mediante la técnica de pulverización catódica. Los depósitos sobre porta-sustratos fueron 19 de 6 horas y 8 de 3 horas. Los depósitos sobre silicio fueron 11 de 6 horas y 14 de 3 horas. La presión dentro de la cámara para todos los depósitos fue de 1 mbar, la potencia incidente de la fuente de radiofrecuencia fue de 40 W y la reflejada de 0 W. La línea de hidrógeno se mantuvo cerrada en todos los procesos ya que primeramente queríamos crecer solo silicio amorfo para usarlo como referencia.

Como se ha comentado anteriormente, a las láminas crecidas sobre porta-sustratos de vidrio, se les realizó un análisis de sus propiedades mediante técnicas ópticas. A continuación se muestran medidas de transmitancia y reflectancia a algunas muestras. En esta serie la distancia entre sustrato y blanco fue variada desde 5mm hasta 10.625 mm, manteniendo constantes todos los demás parámetros. En total se realizaron 56 medidas de transmitancia y reflectancia (28 pares de medidas)

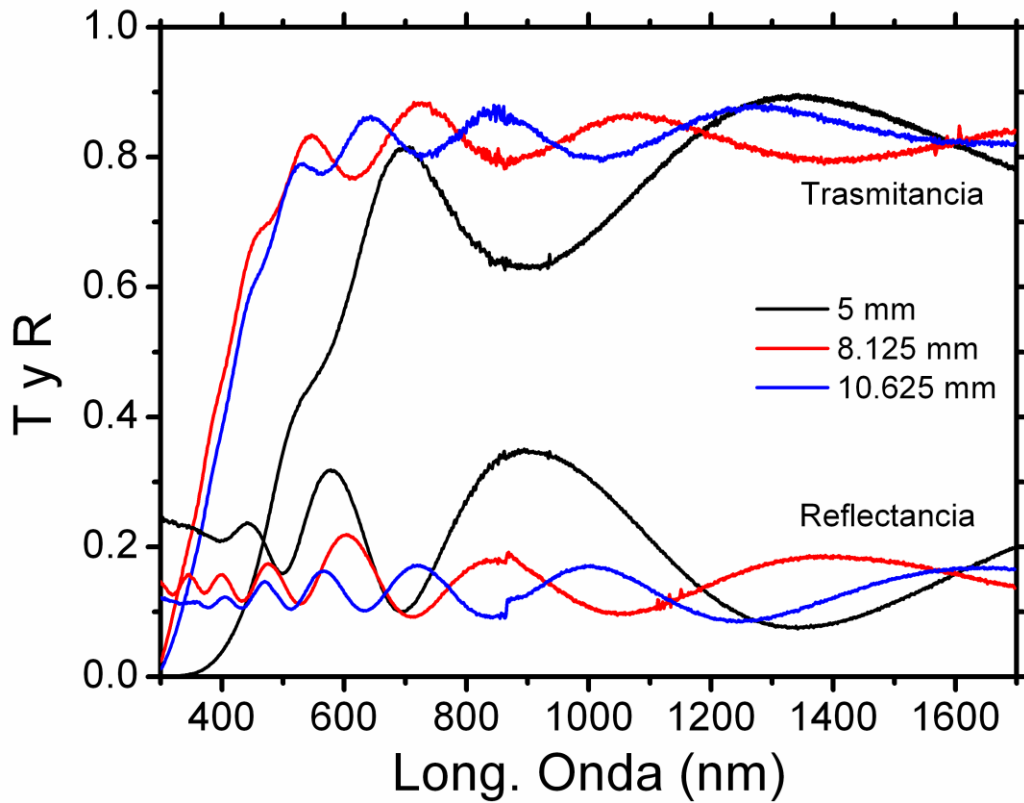


Figura15 .medidas de transmitancia y reflectancia.

A partir de estas medidas se obtienen mediante la herramienta GRAFO los parámetros característicos de nuestra lámina. Empezando por el grosor de la capa depositada:

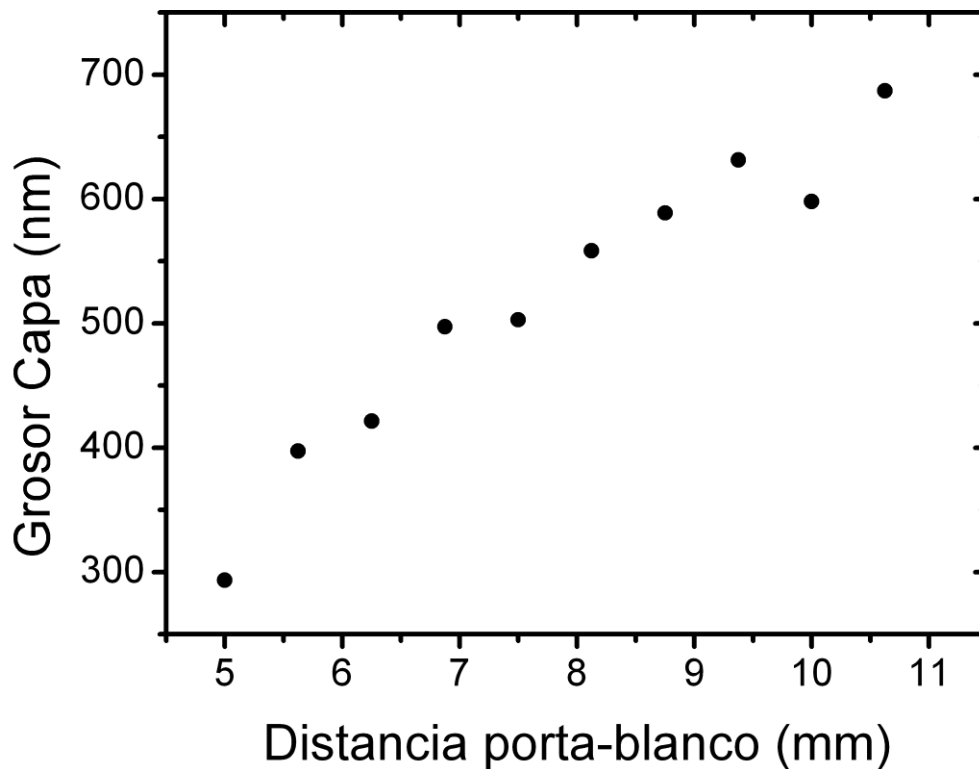


Figura16 .Grosor de la capa en función de la distancia entre blanco y muestra.

A la vista de estos resultados, observamos que al alejar la muestra del blanco, el grosor de la capa depositada aumenta, y por tanto la velocidad de crecimiento ya que el tiempo de depósito permanece constante. Este resultado es llamativo ya que quiere decir que el proceso difusivo del silicio en argón es más rápido cuanto más lejos estemos de la fuente de silicio. Obviamente este proceso no es infinito, y para una cierta distancia el proceso será el inverso. El principal motivo de este efecto es la actuación del plasma sobre la muestra, que lo bombardea y ataca. Átomos de silicio que salgan con mucha energía del blanco y átomos de Argón presentes en el gas, están chocando contra la muestra y arrancan átomos de la misma. Esto se traduce en un crecimiento más lento de las láminas y, sobretodo, en un dañado de nuestras muestras. Además este proceso no es compatible con una reproducibilidad total de las láminas y puede inducir a errores. Por este motivo se hace necesario trabajar en la zona en la cual el plasma ya no interacciona con nuestra muestra para poder evitarnos problemas.

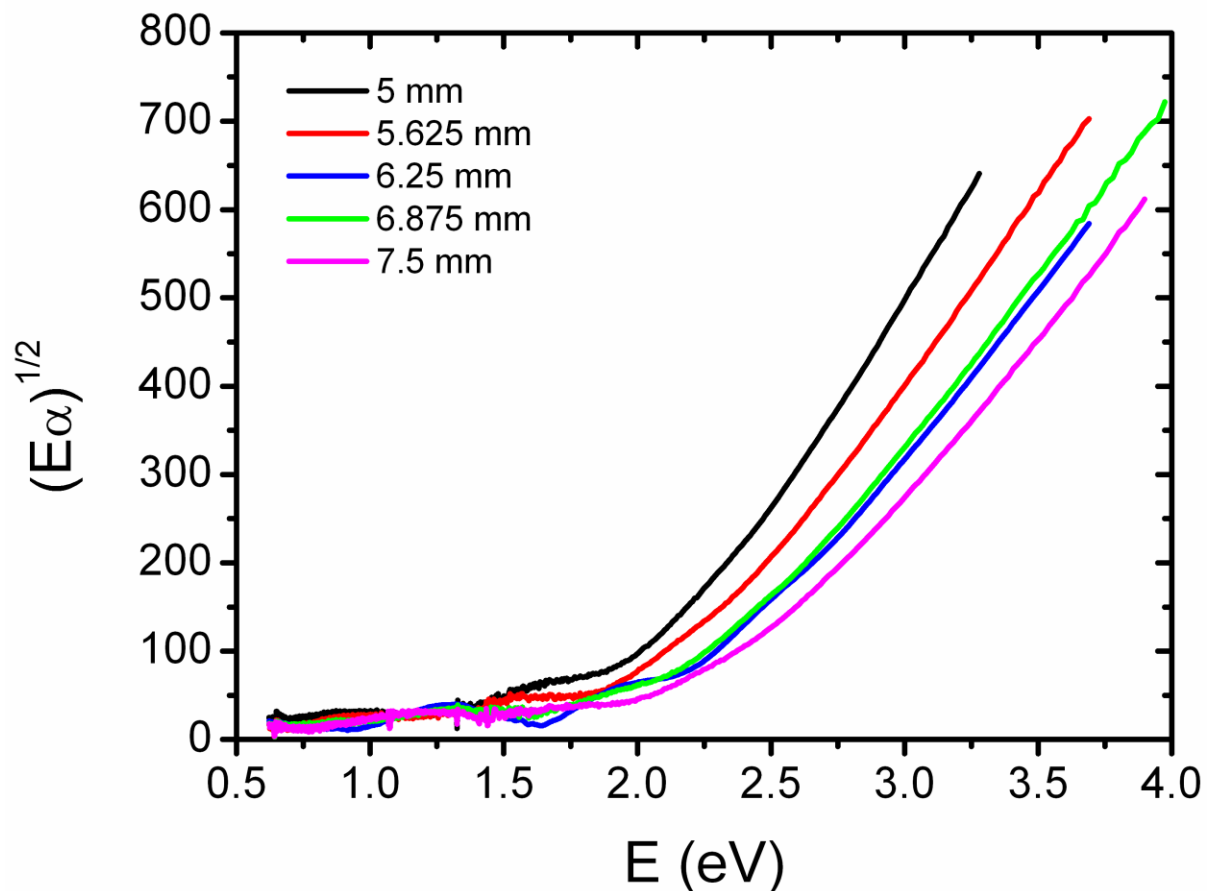


Figura 17. Raíz cuadrada del producto entre la energía y el coeficiente de absorción frente a la energía del fotón incidente. El corte con el eje de abscisas nos da el valor del gap.

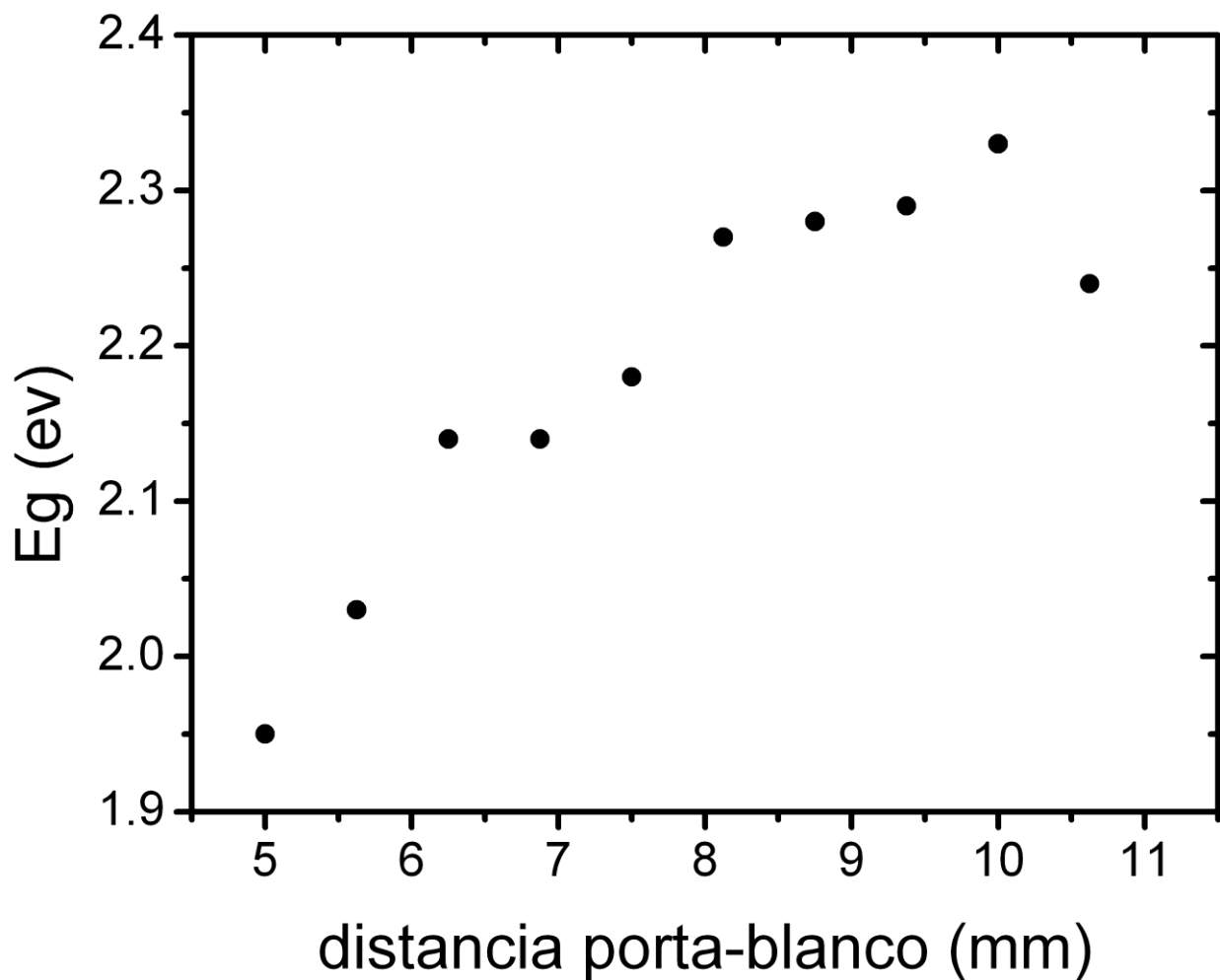


Figura18 .Energía del Gap frente a la distancia entre blanco y muestra.

Por otro lado se preparó una lámina para medir su grosor de forma mecánica con un perfilómetro. A esta lámina se le pintaron líneas transversales con un rotulador de acetato para posteriormente levantar esas zonas mediante un ataque químico. Las condiciones de depósito fueron las mismas que la de la muestra de distancia muestra-blanco igual a 5 mm y el grosor obtenido fue de 270 nm. Vemos que las dos medidas están dentro del orden de magnitud teniendo en cuenta la resolución del perfilómetro.

A partir de las medidas de transmitancia y reflectancia también podemos calcular el coeficiente de absorción de la lámina depositada y a partir de este calcular el gap de la capa depositada. En las figuras 17 y 18 se observan los valores obtenidos de estos parámetros y su evolución para distintas muestras. El cálculo del gap se ha hecho mediante un ajuste a la expresión (8).

Esta última figura la debemos analizar con precaución. A priori, la energía del Gap de un material no debería cambiar con un parámetro como es la distancia de depósito entre el blanco y el sustrato. Está dependencia del gap la encontramos en la bibliografía [26], pero en función del contenido de hidrógeno. Además estos valores tan altos de Gap solo nos los encontramos para porcentajes de hidrógeno muy altos y, como ya se ha comentado anteriormente, no se introdujo de manera intencionada.

El gap del silicio amorfo se encuentra en torno a 1.5 eV y un ascenso tan pronunciado de este valor solo puede ser debido a la existencia de otra especie química distinta en nuestra lámina. Si nos fijamos en el índice de refracción de nuestras láminas llegamos a la misma conclusión. En la figura 19 se ha representado el índice de refracción de algunas de las láminas crecidas y se ha representado también, como referencia, algunos datos de otros materiales extraídos de bases de datos [27].

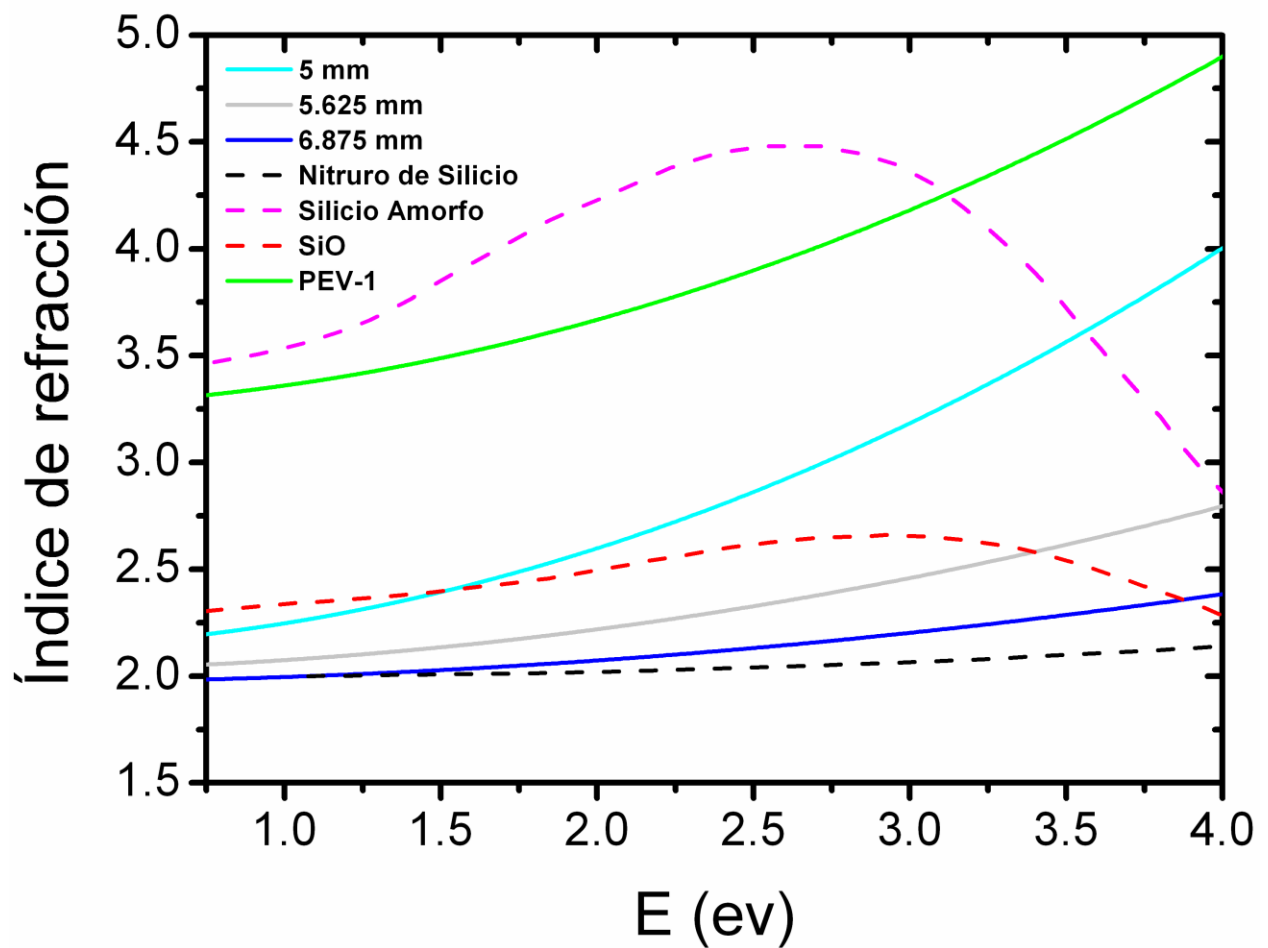


Figura 19. Índice de refracción de algunas láminas y algunos materiales

En la figura se ve claramente como el material crecido no es Silicio amorfo. El valor que hemos hallado del Gap y del índice de refracción no guarda relación con los valores que nos encontramos en los textos científicos [27]. La muestra PEV-1 (trazo verde en la figura 19) fue crecida mediante la técnica de evaporación de haz de electrones sobre un sustrato de vidrio. En este caso vemos como el índice de refracción es muy próximo a los valores de las bases de datos para el silicio amorfo, lo que nos induce a pensar que la limitación la tenemos en el sistema de pulverización catódica. Por otro lado vemos el gran parecido que existe entre las láminas depositadas y el nitruro de silicio. Esto es un primer indicativo de la composición de las láminas ya que parece que existe una gran cantidad de nitrógeno.

No obstante, mediante las medidas de diagnosis óptica podemos ver la composición del plasma y ver que especies tenemos presentes. Esta medida es muy útil ya que se realiza en tiempo real, pero su análisis es muy complejo, ya que dentro del plasma, la emisión de unas especies puede neutralizar a otras que también estén presentes.

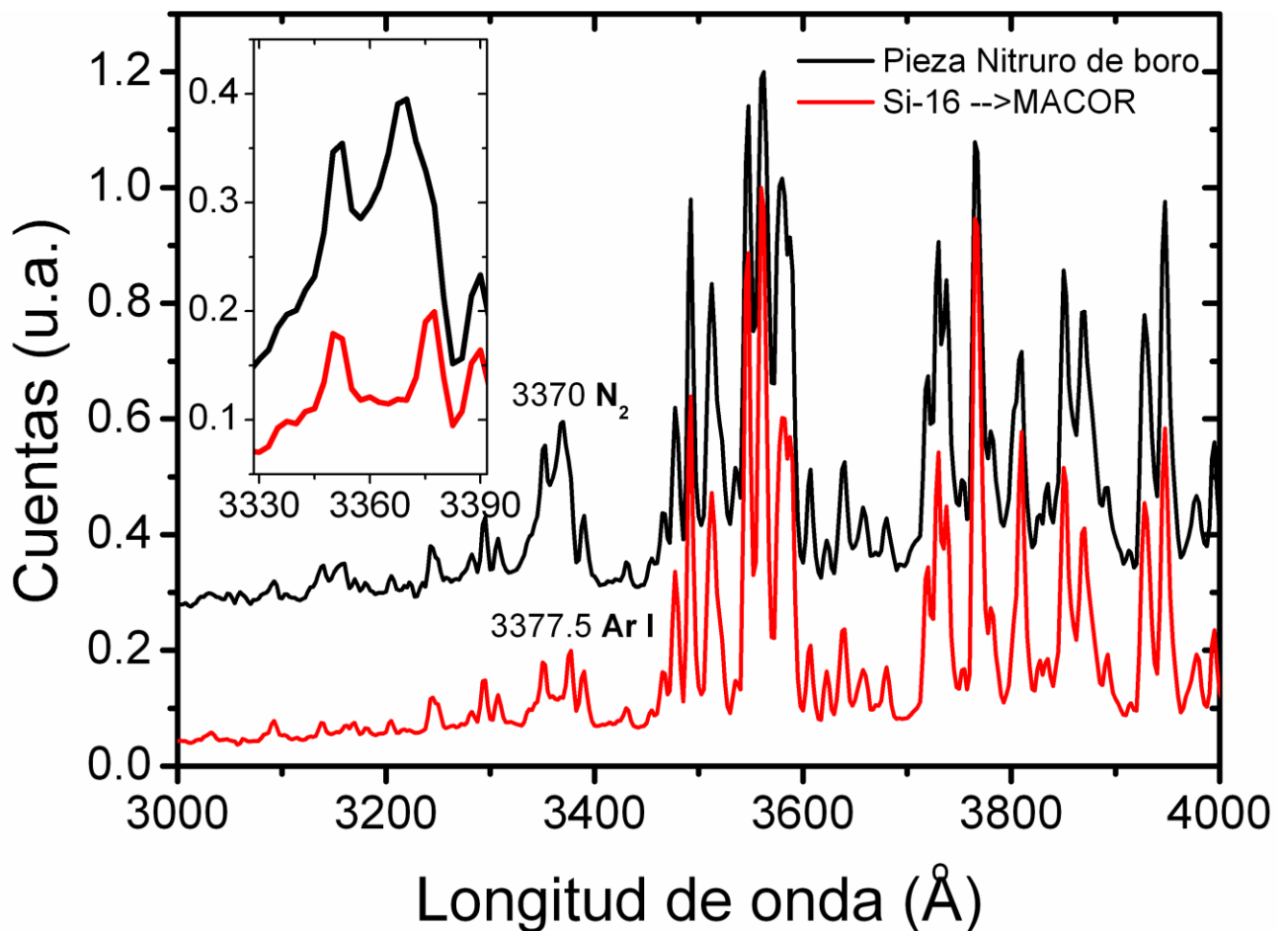


Figura 20. Espectro de diagnosis óptica de los plasmas.

Como especies candidatas a ser las causantes de la contaminación, tenemos el nitrógeno y el oxígeno, ya que son las especies en mayor proporción en el aire, que a su vez es la fuente más probable de contaminación. Nos centramos en la zona del espectro entre 200nm y 400nm, ya que por encima de 400 nm las líneas del Argón son muy intensas y saturan el detector para tiempos de integración bajos. Mirando en las tablas [28] se encuentra con que la línea más intensa del Nitrógeno molecular está en 337 nm y la más intensa del oxígeno I en 395,29 nm. La línea del oxígeno presenta un problema añadido en esa longitud de onda y es que en 394,75 nm existe una línea para el Ar I, con lo cual no podemos asegurar que un pico en esta posición es debido únicamente al oxígeno. Es por esto, y por otros análisis que comentaremos más adelante, el porque de centrarnos en la línea del nitrógeno. Como se puede observar en la figura 20, en 337 nm, tenemos un pico, que es poco intenso, pero que nos indica la presencia de nitrógeno dentro de la cámara. En la figura insertada de esa misma figura observamos la pequeña zona del espectro que abarca desde 330 nm hasta 350 nm. La diferencia entre esas dos muestras es la sustitución de la pieza cerámica que hemos comentado con anterioridad. En la figura se ve el sutil cambio en la composición del plasma, ya que en la medida con la pieza de Nitruro de boro, el pico de 337 nm es más grueso por la solapación del pico del nitrógeno y otro del Argón en 337,75 nm. Por el contrario, el cambio a la pieza de MACOR, provoca en la diagnosis óptica la desaparición del pico del Nitrógeno situado en 337 nm y se ve con mucha claridad el pico del argón.

La motivación para cambiar la pieza cerámica surgió al desmontar el mástil del sistema de pulverización catódica, y vimos como el plasma había atacado dicha pieza y se había producido depósito en unos vidrios aislantes situados en el interior del mástil (fig. 21 a). Se midió la densidad de la pieza cerámica y el resultó ser, como ya se ha comentado, de nitruro de Boro.

A partir de estas medidas sacamos la conclusión de una posible fuga en nuestro sistema. Por este motivo se realizó un trabajo de detección de fugas al sistema de gases. El vacío de la cámara en condiciones estables, sin introducir gases y con la llave cerrada, era de 4×10^{-8} mbar por lo que la posible fuga no proviene de la cámara ya que este vacío es propio de sistemas de Ultra alto vacío. Mediante un detector de fugas de Helio se buscaron fugas en la caja de gases obteniendo un resultado negativo.



Figura 21. a) tubo de vidrio, arandela y pieza cerámica, b) zona atacada de la pieza cerámica

Como ya se ha comentado anteriormente, la composición química de la lámina crecida, la podemos conocer mediante las técnicas FTIR y GDOES. Se realizaron 37 medidas de FTIR, y dada la rapidez de estas medidas, nos han sido de gran utilidad a la hora de tomar decisiones sobre el sistema. Los resultados de algunas muestras los podemos ver en la figura 22. La muestra Si-1 fue el primer depósito, en el cual todavía estaba la pieza de nitruro de boro, la muestra Si-21 se depositó en la mitad de tiempo (3 horas) y con la pieza nueva, además se realizó un baipás entre la botella y la cámara, es decir, se introdujo directamente el gas de la botella a la cámara, y se controló el flujo mediante una válvula de aguja. Esto último se realizó con la idea de reducir al mínimo los posibles errores de los sistemas periféricos.

Dentro del espectro de la figura 22 hay que centrarse en dos picos clave: El pico situado entorno a 2100 cm^{-1} que corresponde al pico Si:H stretching y el pico de 840 cm^{-1} asociado a vibraciones de Si-N[29]. En el pico de Si:H stretching se puede observar una clara mejora al introducir cambios en el sistema. El hecho de que este pico esté por encima de 2100 cm^{-1} es un indicativo de una contaminación en la lámina, ya que este pico, para composiciones con silicio e hidrógeno, aparece entorno a 2070 cm^{-1} [30]. Por este motivo vemos en la figura como ese pico aparece muy desplazado en la muestra Si-1, mientras que para las fabricadas con posterioridad el pico se ubica en la posición esperada.

No obstante, este hecho esperanzador se ve eclipsado por la aparición en todos los espectros del pico de Si-N, situado en 840 cm^{-1} . Este pico no está referenciado en los textos científicos como el dominante para silicio amorfo, y su constante aparición es una señal clara de que todavía tenemos algo de

contaminación. La muestra SiEV-1 (marcada en un trazo más grueso en la figura 22) fue fabricada mediante la técnica de evaporación por haz de electrones, y como podemos observar su espectro en Ftir es notablemente distinto. Se ven claramente los picos esperados para el silicio amorfo hidrogenado situados en 640 cm^{-1} y 2080 cm^{-1} . En principio, las diferencias entre láminas no debería ser tan importante ya que en todos los casos tenemos silicio amorfo. Por otro lado el vacío previo a la evaporación (10^{-6} mbar) era inferior al conseguido en el sistema de pulverización catódica (10^{-7} mbar). Además, el sistema de evaporación típicamente es usado para el depósito de contactos metálicos de aluminio, y los requisitos de vacío y limpieza de estos procesos son inferiores a los de crecimiento de láminas delgadas

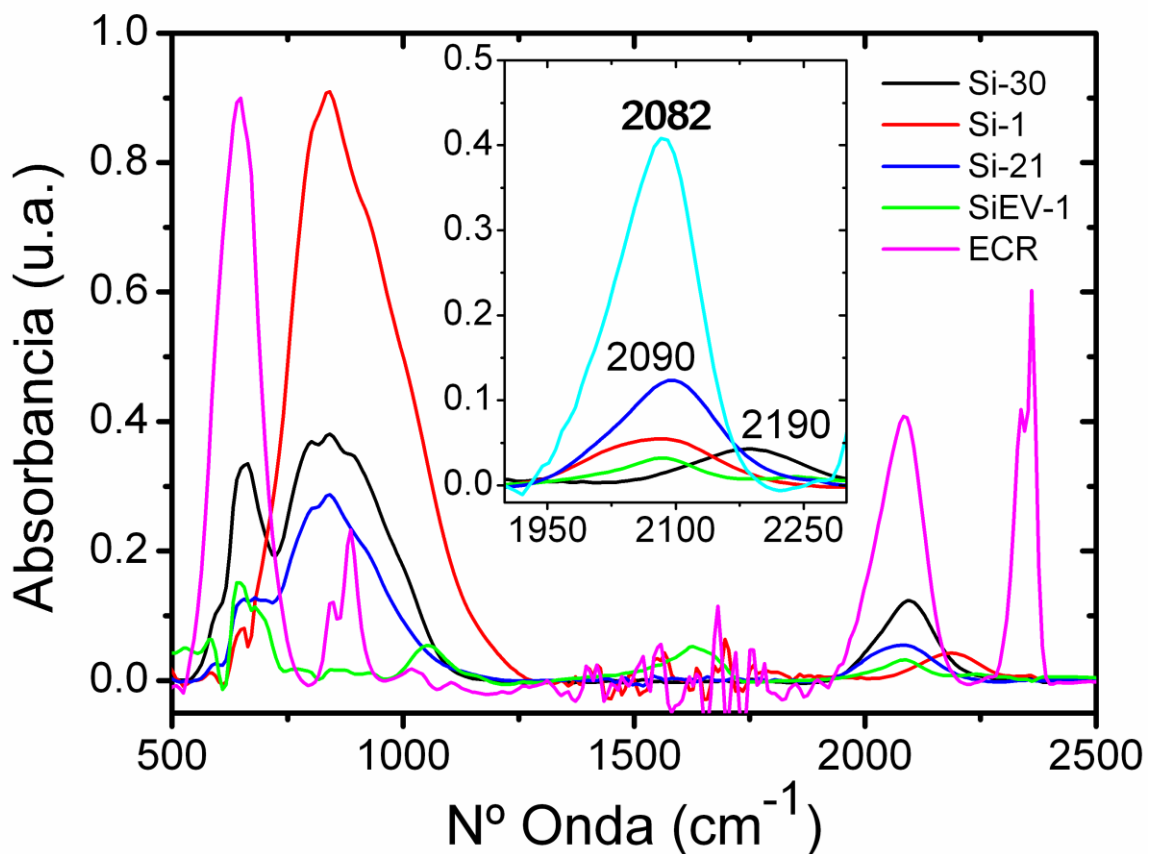


Figura 22. Espectros FTIR

Por todas estas razones no parece lógico pensar que el problema proviene de fugas en el sistema, sino de alguna otra fuente.

Uno de los factores que varían bastante entre un sistema y el otro es la velocidad de depósito. En el caso de la pulverización catódica para grosores de 200 nm se necesitan unas 3 horas mientras que para conseguir el mismo grosor

mediante haz de electrones solo son necesarios menos de 10 minutos. Mediante unos cálculos que se presentarán más adelante veremos que este parámetro parece ser crítico en nuestro sistema.

Con el objeto de tener una idea más concreta y clarificadora de la composición química de las láminas de silicio amorfo, se analizaron varias muestras mediante la técnica GDOES. Los resultados de esta prueba se muestran en la figura 23, y como podemos observar las láminas tienen una cantidad importante de Nitrógeno. En concreto vemos que para la muestra Si-1 tenemos un 27 % de nitrógeno y para la muestra si-11 un 15%. La diferencia entre estas muestras es la sustitución de la pieza cerámica.

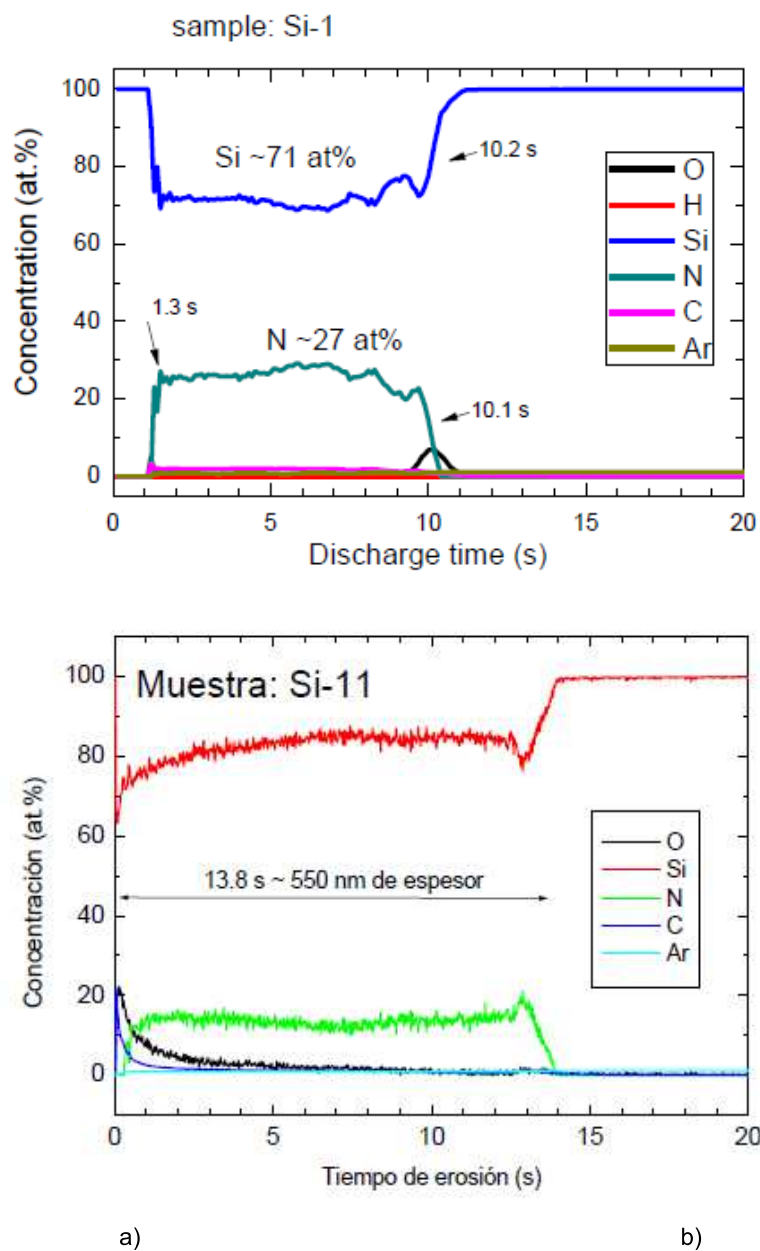


Figura 23. Informe GDOES de las muestras a) Si-1 (pieza nitruro de boro) y b) Si-11 (pieza de Maccor)

Se aprecia una mejora considerable pero no se logró bajar de ese porcentaje. Avanzando en la investigación apareció otra posible fuente de contaminación, como fue el "Torr seal" usado para pegar el blanco. Para comprobar esto se pegaron tres obleas de silicio mediante varias aleaciones de Indio-Plata y se realizaron 10 procesos de acondicionamiento del plasma de 6 horas cada uno y dos depósitos sobre obleas de silicio. El resultado obtenido fue el mismo, lo que nos indica que la fuente principal de contaminación es otra.

III. 3 Dificultades y Retos

Uno de los objetivos de este proyecto, como ya se ha comentado, es conseguir crecer silicio amorfo a alta presión mediante pulverización catódica, en el cual los átomos pulverizados se mueven en el gas mediante un proceso difusivo. Como ya se ha venido comentando durante esta memoria, varios han sido los problemas con los que nos hemos enfrentado durante el desarrollo del proyecto. El problema de la composición química de las láminas ha condicionado la puesta a punto del sistema y el crecimiento de las láminas de silicio amorfo. Se han producido varios avances en la depuración de la composición de las láminas pero no se ha logrado bajar de un 9% en contenido en nitrógeno.

A continuación vamos a presentar una serie de cálculos que nos conducen hacia nuevas estrategias para la eliminación de la contaminación y, en un futuro poder fabricar células HIT con materiales de banda intermedia.

Una vez revisados todos los componentes del sistema, debemos analizar las condiciones inherentes al sistema y en esta dirección vamos a estudiar los problemas de trabajar a alta presión.

Nuestra botella de argón es de alta pureza, tiene seis nueves de pureza, lo que indica de que por cada 10^6 átomos de Argón tenemos 1 átomo de impureza. Esto lo que nos indica que durante el proceso tenemos una presión de 10^{-6} mbar de impurezas que, por otro lado, es razonable pensar que sean de las especies más comunes en el aire: Nitrógeno y oxígeno.

Por este motivo vamos a calcular el número de choques de átomos de nitrógeno por centímetro cuadrado y por segundo. Posteriormente realizaremos el mismo cálculo para los átomos de silicio.

El ratio de choques que realiza un gas sobre una superficie viene dada por:

$$z = 3,22 \cdot 10^{22} \frac{P}{\sqrt{W_m T}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} = 5,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

En donde hemos introducido en la fórmula anterior los valores de presión de 10^{-6} mbar , $T = 300\text{K}$ y el peso molecular del Nitrógeno.

Por otro lado, podemos calcular este valor z para el silicio. Para ello vamos a suponer que todo el silicio que llega al sustrato se deposita, y vamos a aproximar la densidad atómica del silicio amorfo a la del silicio cristalino. Con esto, y tomando la velocidad de crecimiento de una de las muestras, llegamos a:

$$\rho = 5.02 \cdot 10^{22} \text{ átomos/cm}^3 \quad v = 12 \text{ A/min} = 0.2 \cdot 10^{-8} \text{ cm/s}$$

$$z = \rho \cdot v = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Como puede intuirse a primera vista, vemos que hay más partículas de impurezas chocando con nuestra muestra que átomos de silicio. Este resultado es crítico y muy revelador de lo que está ocurriendo en nuestro sistema. Para que se deposite un 10% de Nitrógeno frente a un 90 % de silicio, solo es necesario que el 54 % de las partículas de N_2 que lleguen a nuestra muestra se incorporen, algo por otro lado más que razonable.

Este resultado implica una nueva estrategia a la hora de crecer láminas. Como punto de partida debemos abordar la necesidad de variar la presión de trabajo, para conseguir así bajar el número de partículas de nitrógeno que chocan con nuestra muestra. Este camino no es el único posible. Hemos visto como mediante evaporación por haz de electrones si es posible crecer silicio amorfo sin impurezas, y el parámetro clave que debemos variar para conseguir lo mismo mediante pulverización catódica es la velocidad de crecimiento. Aumentando este parámetro esperamos conseguir incorporar muchas menos impurezas debido a que conseguiríamos muchas más partículas de Silicio en relación a las de Nitrógeno. Mediante el aumento de la potencia incidente podemos lograr este objetivo, pero se hace imprescindible cuidar la refrigeración del blanco, ya que la temperatura aumentará y corremos el riesgo de que se desprenda el blanco. Por otro lado, como hemos visto en la figura 18, debemos alejar la muestra del blanco hasta conseguir una velocidad de depósito máxima.

Otra posibilidad es empezar a introducir hidrógeno en la cámara (ya está montado el sistema) con el propósito de saturar los enlaces sueltos del silicio y evitar que el Nitrógeno se incorpore.

IV Capítulo 4. Conclusiones

Tras el desarrollo de este proyecto son varios los objetivos conseguidos. Se ha montado un sistema de pulverización catódica con el objeto de depositar láminas de silicio amorfo hidrogenado para la fabricación de células HIT en las cuales vaya integrado un material de banda intermedia.

En este proceso han sido varias las necesidades que han ido surgiendo, así como las virtudes y deficiencias del sistema. Mediante el crecimiento y posterior caracterización de láminas de silicio amorfo, se ha procedido a una constante optimización del sistema atendiendo a laboriosos análisis.

A partir de medidas de transmitancia y reflectancia se ha procedido a una caracterización óptica del material crecido, hallándose parámetros como el coeficiente de absorción, el índice de refracción, gap del semiconductor y velocidad de crecimiento. Todos estos resultados se han logrado mediante el estudio del programa GRAFO, con el cual se ha podido obtener dichos parámetros mediante algoritmos.

A partir de estas medidas se ha visto como al alejar la muestra del blanco, la velocidad de depósito aumenta, hecho muy significativo ya que no se han encontrado referencias al respecto. La causa de este resultado es que, al trabajar a alta presión, el plasma queda mucho más confinado, lo que provoca que a distancias cercanas al blanco, la muestra sufra un ataque por el propio plasma y arranque átomos de la muestra.

El hecho de trabajar a alta presión, y por tanto una mayor contaminación residual, ha implicado un alto nivel de análisis sobre la composición química de las láminas. Por este motivo se han realizado numerosos y diferentes análisis de composición. Mediante análisis FTIR se han localizado y resuelto problemas inherentes al sistema, como la sustitución de unas piezas por otras. Estudiando los picos de los espectros de absorbancia hemos identificado especies químicas contaminantes y se ha visto la progresión hacia la eliminación de las mismas.

Como estudio más clarificador de la composición se han mandado varias muestras para ser medidas mediante la técnica GDOES. Con los resultados obtenidos se ha visto la composición real de la muestra y se han ratificado los

avances conseguidos mediante la optimización del sistema. A raíz de esto se realizó un análisis de fondo sobre las implicaciones de trabajar a alta presión y de sus limitaciones. Como conclusión de todo esto se ha propuesto una serie de experimentos encaminados a la fabricación de láminas de silicio amorfo sin especies contaminantes.

Trabajos futuros

Este proyecto ha puesto en marcha un sistema de pulverización catódica de alta presión, con el cual poder depositar láminas de silicio hidrogenado. Una vez logrado este objetivo, como trabajo futuro, se procederá a la fabricación de una célula solar de banda intermedia enmarcada dentro de la tercera generación de células fotovoltaicas. Este trabajo se llevará a cabo en una futura tesis doctoral.

VI Bibliografía

1. Martí A, Luque A. *Next generation photovoltaics. High efficiency through full spectrum utilization*. Bristol: Institute of Physics; 2004.
2. Shockley W, Queisser HJ. Detailed balance limit of efficiency of efficiency of P-N junction solar cells. *Journal of Applied Physics* 1961,**32**:510-&.
3. Luque A, Martí A. Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels. *Physical Review Letters* 1997,**78**:5014-5017.
4. Tanaka M, Okamoto S, Tsuge S, Kiyama S. Development of hit solar cells with more than 21% conversion efficiency and commercialization of highest performance hit modules. *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vols a-C* 2003:955-958.
5. Martí A, Antolin E, Stanley CR, Farmer CD, Lopez N, Diaz P, *et al*. Production of photocurrent due to intermediate-to-conduction-band transitions: A demonstration of a key operating principle of the intermediate-band solar cell. *Physical Review Letters* 2006,**97**.
6. Lopez N, Reichertz LA, Yu KM, Campman K, Walukiewicz W. Engineering the Electronic Band Structure for Multiband Solar Cells. *Physical Review Letters* 2011,**106**.
7. Sanchez K, Aguilera I, Palacios P, Wahnou P. Assessment through first-principles calculations of an intermediate-band photovoltaic material based on Ti-implanted silicon: Interstitial versus substitutional origin. *Physical Review B* 2009,**79**.
8. Luque A, Martí A, Antolin E, Tablero C. Intermediate bands versus levels in non-radiative recombination. *Physica B-Condensed Matter* 2006,**382**:320-327.
9. Bob BP, Kohno A, Charnvanichborikarn S, Warrender JM, Umezu I, Tabbal M, *et al*. Fabrication and subband gap optical properties of silicon supersaturated with chalcogens by ion implantation and pulsed laser melting. *Journal of Applied Physics* 2010,**107**.
10. Hocine S, Mathiot D. Titanium diffusion in silicon. *Applied Physics Letters* 1988,**53**:1269-1271.
11. Tanaka M, Taguchi M, Matsuyama T, Sawada T, Tsuda S, Nakano S, *et al*. Development of new a-Si c-Si heterojunction solar-cells -ACJ-HIT (artificially constructed junction-heterojunction whit intrinsic thin-layer). *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 1992,**31**:3518-3522.
12. Zeman M. Heterojunction silicon based solar cells. In. *Photovoltaic Materials and Devices Laboratory*.
13. Wang Q, Page MR, Iwaniczko E, Xu YQ, Roybal L, Bauer R, *et al*. Crystal silicon heterojunction solar cells by hot-wire CVD In: *33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. San Diego, CA; 2008. pp. 453-457.
14. Tsunomura Y, Yoshimine Y, Taguchi M, Baba T, Kinoshita T, Kanno H, *et al*. Twenty-two percent efficiency HIT solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2009,**93**:670-673.
15. Olea J, Toledano-Luque M, Pastor D, Gonzalez-Diaz G, Martil I. Titanium doped silicon layers with very high concentration. *Journal of Applied Physics* 2008,**104**.
16. Olea J, Pastor D, Toledano-Luque M, San-Andres E, Martil I, Gonzalez-Diaz G. High Quality Ti-Implanted Si Layers Above Solid Solubility Limit. *Proceedings of the 2009 Spanish Conference on Electron Devices* 2009:38-41.

17. Olea J, Toledano-Luque M, Pastor D, San-Andres E, Martil I, Gonzalez-Diaz G. High quality Ti-implanted Si layers above the Mott limit. *Journal of Applied Physics* 2010,**107**.
18. Antolin E, Marti A, Olea J, Pastor D, Gonzalez-Diaz G, Martil I, *et al.* Lifetime recovery in ultrahighly titanium-doped silicon for the implementation of an intermediate band material. *Applied Physics Letters* 2009,**94**.
19. Olea J, Gonzalez-Diaz G, Pastor D, Martil I, Marti A, Antolin E, *et al.* Two-layer Hall effect model for intermediate band Ti-implanted silicon. *Journal of Applied Physics* 2011,**109**.
20. Olea J, del Prado A, Pastor D, Martil I, Gonzalez-Diaz G. Sub-bandgap absorption in Ti implanted Si over the Mott limit. *Journal of Applied Physics* 2011,**109**.
21. Wolf S, Tauber RN. *Silicon Processing for the VLSI Era*. California; 1986.
22. Pearse RWB, Gaydon AG. *The identification of Molecular Spectra*. 4 ed. London; 1976.
23. Gandía Alabadau JJ. Células solares basadas en aleaciones de silicio amorfo y microcristalino. Madrid: Universidad complutense de Madrid; 2007:292.
24. Hernandezrojas JL, Lucia ML, Martil I, Gonzalezdiaz G, Santamaria J, Sanchezquesada F. Optical analysis of absorbing thin-films - application to ternary chalcopyrite semiconductors. *Applied Optics* 1992,**31**:1606-1611.
25. Ibach H, Lüth H. *Solid State Physics. An introduction to principles of material science*. Berlin Heidelberg, Germany: Springer-Verlag; 1996.
26. Liqiang G, Jianning D, Jichang Y, Guanggui C, Zhiyong L, Ningyi Y. Effects of high hydrogen dilution ratio on optical properties of hydrogenated nanocrystalline silicon thin films. *Applied Surface Science* 2011,**257**.
27. Levinstein M, Rumyantsev S, Shur M. *Handbook Series on Semiconductor Parameters*. London; 1996,1999.
28. Reader J, Corliss CH, Wiese WL, Martin GA. *Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions*. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office; 1980.
29. Anutgan M, Anutgan T, Atilgan I, Katircioglu B. Photoluminescence analyses of hydrogenated amorphous silicon nitride thin films. *Journal of Luminescence* 2011,**131**:1305-1311.
30. Akhmetov VD, Ulyashin AG, Holt A, Kittler M. Hydrogen transformations in Si-based solar structures studied by precise FTIR spectroscopy. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials* 2009,**159-60**:182-185.