



EFEECTO DE LOS PARÁMETROS DE DEPÓSITO DE SILICIO POLIMORFO POR TÉCNICA PECVD SOBRE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS, NANO-ESTRUCTURALES, OPTOELECTRÓNICAS Y DE FOTO-DEGRADACIÓN PARA SU IMPLEMENTACIÓN EN LA FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES

EFFECT OF DEPOSITION PARAMETERS OF POLYMORPHOUS SILICON BY PECVD TECHNIQUE ON CHEMICAL, NANO-STRUCTURAL, OPTOELECTRONIC AND PHOTO-DEGRADATION PROPERTIES TO IMPLEMENT IN MANUFACTURING SOLAR CELLS

C. Álvarez-Macías¹, G. Santana², T. Viveros-García³, E. Barrera-Calva^{3*}

¹TECNM/Instituto Tecnológico de la Laguna, División de Estudios de Posgrado e Investigación. A.P. 681, Torreón, C.P. 27000, Coahuila de Zaragoza, México.

²Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. A.P. 70-360, Coyoacán, C.P. 04510, México, D.F.

³Departamento de Ingeniería de Proceso e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, A.P. 55-534, C.P. 09340, México, D.F.

Recibido 31 de Octubre de 2016; Aceptado 7 de Marzo de 2017

Resumen

Se presentan resultados de caracterizaciones estructurales, químicas y optoelectrónicas realizadas a películas delgadas de silicio polimorfo (*pm-Si:H*) depositadas en sistema PECVD, utilizando diclorosilano como gas precursor. Se han examinado los efectos de la presión y la dilución de hidrógeno sobre las características químicas y estructurales del material, y cómo éstas influyen en las propiedades optoelectrónicas y de foto-degradación del material. Con espectroscopia Raman se determinó el carácter nano-estructural a través del tamaño promedio de nano-cúmulo y la fracción cristalina. Con UV-VIS se determinó la brecha óptica de cada película, encontrando que este valor es modificado de acuerdo a las características nano-estructurales del material. Con XPS se halló incorporación de oxígeno en las muestras con los nano-cúmulos más grandes. Con FTIR se encontraron configuraciones de enlaces asociados a la foto-estabilidad del material, lo que se confirmó al medir fotoconductividad, sometiendo las muestras a intensidades prolongadas de luz de 94 mW/cm² a temperatura controlada, encontrando mayor foto-estabilidad en las muestras donde se halló oxígeno. Los resultados muestran la importancia del papel de los átomos de cloro en la foto-estabilidad del *pm-Si:H*, clave importante para optimizar sus propiedades optoelectrónicas e implementarlo en la fabricación de celdas solares. *Palabras clave:* silicio polimorfo, diclorosilano, fotoconductividad, celda solar.

Abstract

We show results of structural, chemical and optoelectronic characterizations to polymorph silicon thin films (*pm-Si:H*) grown in PECVD system using dichlorosilane as precursor gas. We have examined the effects of pressures and hydrogen dilutions on chemical and structural characteristics of *pm-Si:H*, and how these characteristics influence on the optoelectronic and photodegradation properties of the material. By Raman spectroscopy, the nano-structural character of material was determined in terms of average size and crystalline fraction. With UV-VIS the optical gap of each film was determined, finding that this value is modified according to nano-structural characteristics of this material. By XPS, incorporation of oxygen in the samples with largest nanoclusters, was found. With FTIR, bond configurations associated to photo-stability of the material were found, which was confirmed by measuring photoconductivity, through prolonged intensities of light soaking of 94 mW/cm² at controlled temperature, finding greater photo-stability in the samples where Oxygen was found. The results show the importance of the role of chlorine atoms in the photo-stability of *pm-Si:H*, an important key to optimize its optoelectronic properties and implement it in manufacture solar cells.

Keywords: polymorphous silicon, dichlorosilane, photoconductivity, solar cell.

* Autor para la correspondencia. E-mail: ebc@xanum.uam.mx
Tel: +55 83 32167826

1 Introducción

El desarrollo de las energías renovables se ha visto incrementado en gran parte con los avances en la tecnología fotovoltaica, de las cuales las investigaciones se han centrado en la obtención de materiales novedosos basados en Silicio (material semiconductor más utilizado en la industria microelectrónica), tanto en bulto como en películas delgadas, para su implementación en la fabricación de celdas solares. Dado que el silicio en forma de obleas resulta muy caro de producir, se ha optado por la obtención del silicio en forma de películas delgadas sobre sustratos de bajo costo. En particular, las películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado (*a-Si:H*) depositadas por la técnica de depósito en fase vapor asistido por plasma, *PECVD* (por su siglas en inglés), han sido utilizadas en la industria fotovoltaica internacional debido a su mejor coeficiente de absorción y bajo costo de producción, en comparación con el uso de materiales cristalinos (Elbaset y col., 2014; Lo y col., 2005). 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 en estos materiales, llamado efecto Steabler-Wronski, sigue siendo uno de los principales obstáculos de esta tecnología (Shimizu, 2004). Por otra parte, las películas de silicio microcristalino ($\mu\text{-Si}$) obtenidas también por la técnica *PECVD* han presentado mejores propiedades de transporte de portadores de carga y estabilidad ante exposición prolongada a radiación solar (Ambrosone y col., 2006). A pesar de esto, este material no tiene la capacidad de absorción del *a-Si:H* y su costo de producción es mayor (Kondo & Matsuda, 2004). Con el gran auge de la Nanociencia y la Nanotecnología, con el sistema *PECVD* se ha obtenido un material formado por una matriz de silicio amorfo con inclusiones de silicio cristalino, el cual es denominado silicio polimorfo hidrogenado (*pm-Si:H*) debido a que consiste en una mezcla de tres fases: amorfa, nanocristalina y microcristalina (Longeaud, 1998; Roca i Cabarrocas, 2000; Álvarez-Macias, y col., 2011; Bronner y col., 2002; Hamui y col., 2015). Se ha reportado que este material presenta una amplia gama de características, tanto desde el punto de vista de la absorción óptica como de los mecanismos de transporte, donde la variación está definida por el tamaño promedio de las nano partículas de Si, su densidad y su fracción volumétrica cristalina (Bronner

y col., 2002; Soro y col., 2008; Waman y col., 2011). Por tanto, el *pm-Si:H* resulta buen candidato para utilizarse en la fabricación de celdas solares a base de películas delgadas. Típicamente para los depósitos por *PECVD*, tanto de películas delgadas de *a-Si:H* como de *pm-Si:H*, se ha utilizado gas silano (SiH_4) como precursor de Si, diluido con gas hidrógeno (H_2), con lo que se han reportado transiciones de fase de amorfo a microcristalino mediante la variación en la relación H_2/SiH_4 (Roca i Cabarrocas, 2000; Han y col., 2003). Sin embargo, se ha constatado que a altas diluciones de SiH_4 se contribuye a la degradación de las propiedades optoelectrónicas después de someter las películas a iluminación prolongada (Roca i Cabarrocas, 2002; Staebler & Wronski, 1977; Odziej, 2004; Mukhopadhyay y col., 2009; Kim y col., 2012). Por su parte, también se ha observado que utilizando diclorosilano (SiH_2Cl_2), en lugar de SiH_4 como gas precursor, se puede promover el crecimiento de los nano cúmulos cristalinos, gracias a las propiedades químicas del cloro (Liu y col., 2001; Hashimoto & Shirai, 2003; Takano y col., 2003). De modo que con la variación de los parámetros en el reactor del plasma es posible lograr un mejor control de la estructura interna y con ello la posible manipulación de las propiedades optoelectrónicas del material obtenido, así como su estabilidad ante prolongadas e intensas radiaciones solares sin la necesidad de realizar tratamientos de recocido térmico subsecuente (Shirai y col., 2000; Álvarez-Macias y col., 2013; Hamui y col., 2015).

La presente investigación muestra resultados de caracterizaciones realizadas a películas delgadas obtenidas por *PECVD* usando SiH_2Cl_2 como gas precursor de Si a distinta dilución de hidrógeno (D_H) y a dos presiones de trabajo en la cámara del reactor. Las caracterizaciones realizadas son; Estructurales, por espectroscopia Raman para determinar densidad y tamaño promedio de nanocúmulos. Ópticas, por espectroscopía UV-Vis para determinar la brecha prohibida (E_g^{op}). Químicas, por espectroscopías XPS y FTIR para determinar la composición atómica y la configuración de enlaces, respectivamente. Con el análisis se determina el tipo de configuración estructural de las películas en base a los parámetros de depósito y el papel que juega el carácter nanoestructural en las variaciones de E_g^{op} . El análisis químico ayudó a encontrar condiciones de depósito favorecidas para que las películas se oxidaran al exponerlas al ambiente, así como determinar una posible fotoestabilidad en todas las películas. Para comprobar la hipótesis de fotoestabilidad, las muestras se sometieron a prolongada exposición de

radiación equivalente a la del sol y se analizaron las variaciones en la fotoconductividad encontrando una fotoestabilidad mayor en las muestras donde se halló oxígeno.

2 Metodología

Las películas delgadas de *pm-Si:H* se depositaron en un sistema de PECVD convencional con placas paralelas de 150 cm² de superficie y 1.5 cm de separación, activado por una señal de 13.56 MHz de RF (Remolina y col., 2009). Los depósitos se realizaron a presiones de 250 y 500 mTorr y con tasas de flujo másico de H₂ de 25, 50, 75 y 100 sccm, manteniendo el resto de los parámetros constantes. Las películas se depositaron al mismo tiempo sobre sustratos de silicio cristalino (100) de tipo n de alta resistividad y sobre sustratos de cuarzo, generando escalones en todas ellas. El análisis estructural se realizó con un equipo Raman T64000 Jobin-Yvon Horiba con triple monocromador. Mediante espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis) se estimó la brecha óptica (*optical band-gap*, E_g^{op}) utilizando la técnica de Tauc a partir de obtener un espectro de absorbancia (Zhao y col., 2005). El espectrómetro utilizado es un JASCO V630 y las mediciones se hicieron en las películas depositadas sobre los sustratos de silicio, el cual se utilizó como referencia. El espesor de las películas se obtuvo con un perfilómetro típico Sloan Dektak II A, utilizando los escalones formados en las películas. La composición química se obtuvo con Espectroscopia Fotoelectrónica Inducida por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), utilizando un equipo VG Microtech Multilab ESCA 2000. La configuración de enlaces químicos se realizó con Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en Inglés) con un equipo Nicolet 670. Para determinar el grado de foto-estabilidad del material se obtuvo la fotoconductividad de cada muestra a partir de mediciones de corriente en oscuro e iluminado por técnica de dos puntas, depositando contactos de plata sobre las muestras. La iluminación fue controlada por periodos de 25 min durante poco más de 250 hrs, provistas por una lámpara de halógeno (OSRAM, 64627HL) la cual abarca gran parte del espectro solar, colocada dentro de un sistema construido que controla la temperatura a 24°C ± 1°C y cuyo arreglo permite una intensidad de 94 mW/cm², lo cual consideramos radiación parecida a la del sol.

3 Resultados experimentales y discusión

3.1 Análisis de espectroscopía Raman

La Figura 1 presenta los espectros Raman obtenidos de las películas depositadas a diferentes diluciones de hidrógeno para las dos presiones de trabajo. El análisis deconvolutivo que se realiza es basado en el hecho de que las intensidades de los espectros Raman para muestras de *pm:Si:H* están compuestas por las tres contribuciones correspondientes al modo óptico del silicio, las cuales son: una lorentziana en 520 cm⁻¹ atribuido a la fase cristalina, una gaussiana en 480 cm⁻¹ atribuido a la fase amorfa y otra gaussiana localizado en el mejor ajuste entre 500 y 519 cm asociada a la fase nanocristalina y límites de grano - (Viera y col., 2001; Pradhan & Kumar, 2005; Waman y col., 2011; Budini y col., 2010). Del análisis deconvolutivo se obtuvo la fracción cristalina, X_C , utilizando la Ec. (1), donde las áreas bajo las curvas son designadas como I_A , I_N , e I_C , para representar los picos correspondientes a la fase amorfa, nanocristalina y microcristalina, respectivamente (Waman y col., 2012; Liu y col., 2011; Budini y col., 2010).

$$X_C = \frac{I_N + I_C}{I_N + I_C + yI_A} \quad (1)$$

Mientras que a partir de la posición del pico asociado a la fase nanocristalina se puede obtener el tamaño promedio de los nanocristales, D_R , mediante la Ec. (2), donde $\Delta\nu$ es el corrimiento en frecuencia de los picos de Raman respecto a 520 cm⁻¹ (Waman y col. 2012; Liu y col. 2011; Gope y col. 2009).

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

En la tabla 1 se muestran los resultados estructurales, X_C y D_R , obtenidos al aplicar las relaciones 1 y 2 al análisis deconvolutivo descrito y realizado a los espectros de Raman. Para propósitos de correlación con los parámetros de depósito de cada muestra, la tabla 1 indica las condiciones y características de depósito de las películas de *pm-Si:H*.

De la tabla 1 se puede notar que en general, para las dos presiones de trabajo utilizadas, ambos valores X_C y D_R tienen una tendencia a aumentar conforme se aumenta el flujo de hidrógeno a la cámara de reacción (o la dilución D_H).

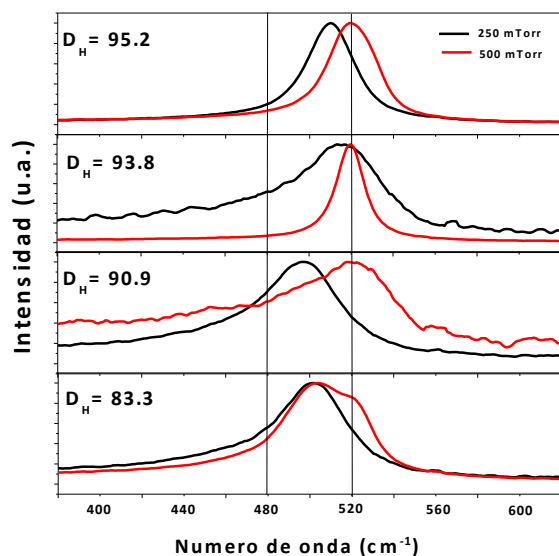


Fig.1. Espectros Raman obtenidos de las muestras depositadas a distintas diluciones de hidrógeno y para las dos presiones de trabajo. Las líneas verticales muestran las posiciones de las fases amorfa (480cm^{-1}) y cristalina (520cm^{-1}).

Aquí lo que puede estar ocurriendo al utilizar SiH_2Cl_2 dentro del reactor es que cuando las especies SiH_xCl_y ($x + y < 3$) golpean la superficie de depósito, tanto el hidrógeno como el cloro son extraídos preferencialmente como gas HCl , producto del depósito de la película. Entonces, es posible que

las reacciones exotérmicas del hidrógeno atómico con el cloro emiten una considerable cantidad de energía suficiente que podría estar promoviendo la cristalización local. De modo que al incrementar la dilución de hidrógeno se promueven más de estas reacciones exotérmicas por el incremento del hidrógeno, por lo que más nanocristales de tamaños cada vez mayores son formados durante el proceso de depósito. Además, al aumentar la presión al doble, de 250 a 500 mTorr el camino libre medio de las especies del gas disminuye, aumentando las reacciones en el plasma lo que estimula el aumento de la cristalización del material. Es importante señalar de la tabla 1 que el tamaño promedio de los nanocristales D_R de todas las muestras no supera los 5 nm de diámetro, de lo cual se infiere que las propiedades ópticas de las películas deberán estar mayormente influenciadas por confinamiento cuántico (Fields y col. 2014; Gupta & Jha, 2009).

Con el propósito de respaldar las dimensiones de D_R obtenidas por análisis de espectroscopia Raman, la figura 2 representa las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de todas las películas depositadas. Las imágenes muestran las diferencias nano-estructurales entre las películas depositadas a D_H de 90.9 para las presiones de trabajo de 250mTorr y 500mTorr. Lo primero que se comprueba con estas micrografías es la existencia de nanocristales en el material, para ambas presiones de trabajo.

Tabla 1. Condiciones de depósito, parámetros estructurales y Brecha óptica, como función del flujo y dilución de hidrógeno para ambas presiones de trabajo.

Potencia = 150 W, $T_{\text{sustrato}} = 200^\circ\text{C}$.				
Flujos de Ar: 50 sccm y Flujo de SiH_2Cl_2 : 5 sccm.				
Flujo de Hidrógeno [sccm]	Dilución D_H [%]	Parámetros estructurales		Brecha óptica [eV]
		X_C [%]	D_R [nm]	
Presión de 250 mTorr				
100	95.2	94	4.2	1.18
75	93.8	69	3.2	1.48
50	90.9	83	2.4	1.73
25	83.3	70	2.7	1.7
Presión de 500 mTorr				
100	95.2	94	3.4	1.57
75	93.8	95	3.3	1.22
50	90.9	65	3.1	2.12
25	83.3	92	2.8	1.74

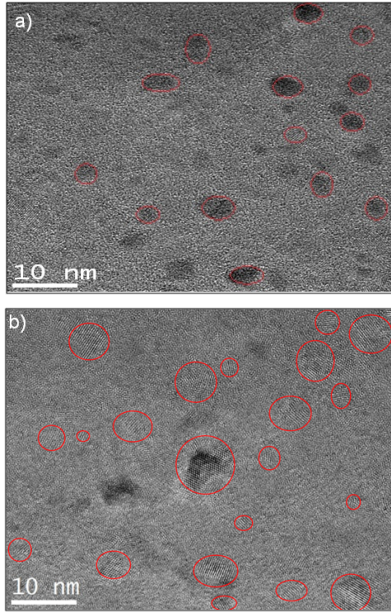


Fig. 2. Micrografías de HRTEM, señalando en círculos los tamaños aproximados de los nanocúmulos observados en las muestras depositadas a a) $D_H = 90.9$ y $P = 250$ mTorr y b) $D_H = 90.9$ y $P = 500$ mTorr.

También es posible constatar que en general hay un incremento en los tamaños de los nanocrisales, señalados con los círculos, al aumentar la presión de 250mTorr a 500mTorr. No obstante, el cálculo promedio de valores de D_R para estas dos muestras con la técnica HRTEM, en $1\mu\text{m}^2$, fue de 2.2 nm para la imagen a), y de 3.4 nm para la imagen b), lo que consideramos consistente con los resultados obtenidos por Raman y confiables los datos de la tabla 1.

3.2 Análisis de espectroscopía UV-visible

Con los espectros de absorbancia obtenidos de espectroscopia UV-Visible a cada muestra, se obtienen los valores de la banda óptica prohibida, E_g^{op} , los cuales se estimaron de la extrapolación a la zona de máxima absorción de la curva de Tauc, $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$, donde el valor de E_g^{op} deberá ser la interacción de la recta de extrapolación con el eje horizontal y este valor deberá ser mayor a 1.12 eV, que es el valor extremo correspondiente al *Gap* del silicio cristalino (Yan y col., 2013). La figura 3 muestra el método de obtención de E_g^{op} para todas las muestras depositadas a distinta dilución D_H y para las dos presiones de trabajo.

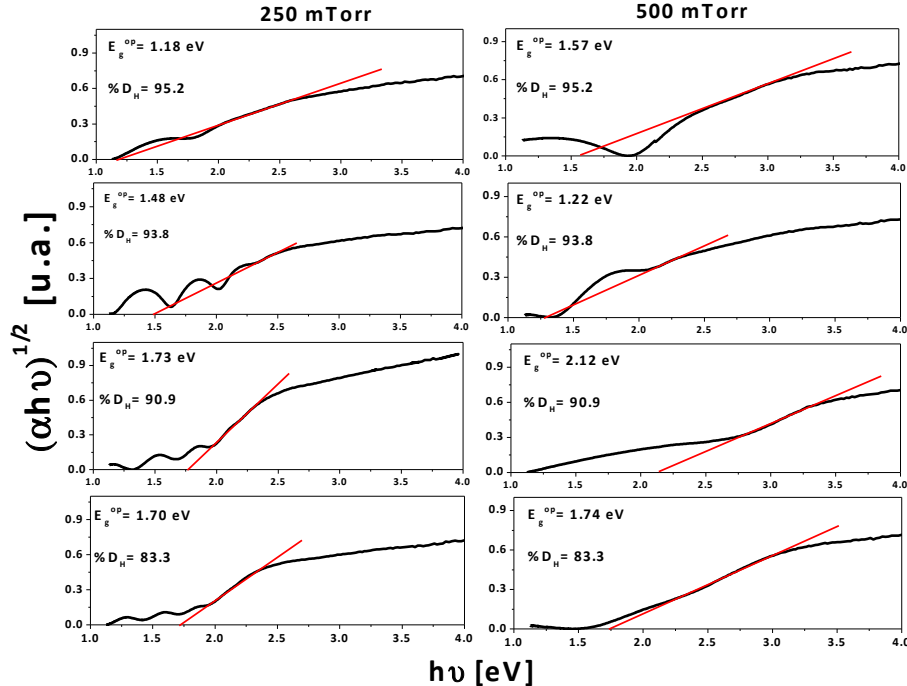


Fig. 3. Obtención de E_g^{op} por técnica de Tauc para las películas de pm-Si:H, colocadas hacia arriba aumento de la dilución de hidrógeno y en cada columna la presión de trabajo que le corresponde.

Para propósitos comparativos, los valores E_g^{op} obtenidos del análisis de la figura 3 también fueron acomodados en la tabla 1. De la figura 3 y la tabla 1 se observa que el valor de la brecha óptica de las películas resulta en el rango de entre 1.8-2.12 eV con una tendencia a disminuir con el aumento de D_R , cuyos valores no superan los 5nm. Este comportamiento del gap es consistente con el modelo de confinamiento cuántico, descrito en el trabajo de Remolina y col., (2009) para películas nanoestructuradas de silicio hidrogenado, nc-Si:H, cuyo gap aumenta a partir del gap del silicio cristalino (1.12 eV). Este resultado confirma la influencia de confinamiento cuántico sobre la brecha óptica de las películas depositadas de *pm-Si:H* debido al carácter nanoestructural del material. De modo que la presencia de nano-cúmulos puede hacer disminuir la absorción en las películas y desplazar la brecha óptica hacia menores energías de los fotones incidentes conforme el tamaño promedio aumenta. Lo más notable de estos resultados es que las películas con los menores tamaños de nanocristales mostraron tener un E_g^{op} , de entre 1.70-1.74 eV, comparable a la brecha óptica del *a-Si:H*, material ampliamente utilizado en la fabricación de celdas solares y con el problema de foto-degradación. Aquí es importante resaltar la modulación de la brecha óptica de las películas depositadas ya que es algo deseado durante el diseño de estructuras fotovoltaicas basadas en películas delgadas. El material ventana o superior requiere el mayor *Gap* y los materiales bases y posteriores requieren que su *Gap* sea lo más bajo posible para lograr la mayor absorción desde la parte del infrarrojo cercano. Este resultado indica que es posible obtener ambos materiales con sólo cambiar condiciones de depósito en el sistema *PECVD* sin romper vacío.

3.3 Análisis de espectroscopia de Fotoelectrones inducida por Rayos X, XPS

Con el propósito de comprobar la existencia de oxígeno y micro-huecos en las muestras depositadas a alta presión, la figura 3 muestra espectros de alta resolución de XPS para picos de Si(2p), correspondientes a 15 min de erosión de las películas depositadas a presión de 500 mTorr. Como referencia, se presentan líneas en las energías de enlace a 103.3 y 99.5 eV atribuibles a dióxido de silicio (SiO_2) y silicio

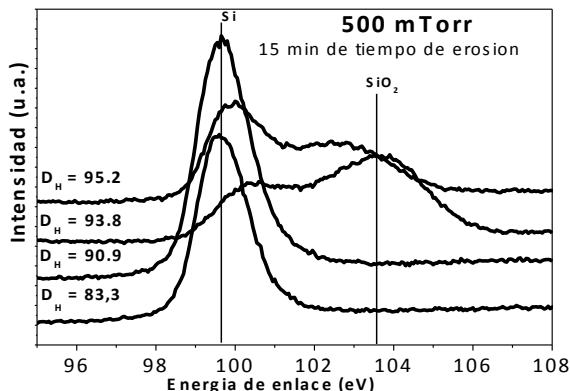


Fig. 4 Espectros de alta resolución XPS del pico de Si (2p) a 15 min de tiempo de erosión de las muestras depositadas a 500 mTorr.

elemental, respectivamente.

De la figura 4 es posible observar los espectros con picos relacionados con oxígeno, los cuales para esta figura sólo existe en las dos muestras de mayor D_H , 95.2 y 93.8, las cuales resultan ser las películas con mayor tamaño de nano-cúmulo, D_R de 3.3 y 3.4 nm, y con los mayores valores de fracción cristalina, X_C de 94 y 95%, respectivamente. Este comportamiento sugiere que para el caso de estas muestras, la estructura interna es más bien de naturaleza nano/micro cristalina con oxígeno estequiométrico en los límites de grano, debido a la posterior oxidación de las películas expuestas a la humedad del ambiente. El gran incremento en las reacciones en el plasma, estimulado por el aumento en la presión y la dilución de hidrógeno, propicia el incremento en el tamaño de los nanocúmulos dentro del plasma y que posteriormente caen a la superficie mediante difusión. Es importante tener en cuenta que en el proceso de depósito por *PECVD* el ambiente está controlado con una cantidad mínima de oxígeno, por lo que el oxígeno detectado por XPS en las películas depositadas puede estar mayormente influenciada por la exposición de las muestras al ambiente incluso al romper el vacío. Además, dado que ninguna película fue sometida a ningún tipo de recocido térmico, es posible que estas películas depositadas a altas diluciones y/o altas presiones de trabajo presenten un proceso de oxidación debido a reacciones de hidrólisis con exposición ambiental que producen vapor de cloruro de hidrógeno HCl, dejando sub-óxidos SiO_x ($x < 2$) en la estructura.

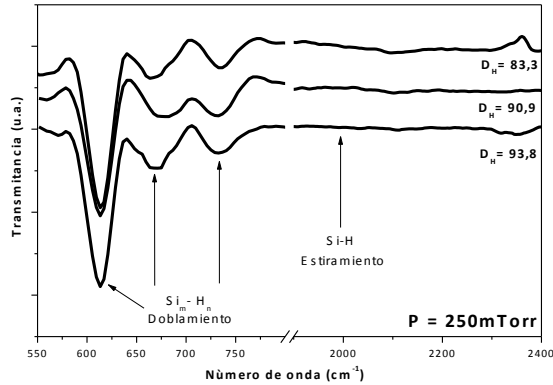


Fig. 5 Espectros de FTIR para algunas películas de pm-Si:H como referencia para todas las muestras.

3.4 Análisis de espectrometría infrarroja con transformada de Fourier, FTIR

Con el propósito de determinar el grado de fotoestabilidad del material, se realizaron análisis de FTIR en todas las muestras. La figura 5 muestra los espectros de FTIR más representativos obtenidos de todas las muestras de pm-Si:H. Los espectros señalan con líneas las posiciones de picos correspondientes a modos de vibración de estiramiento de enlaces Si-H y doblamiento Si_m-H_n .

De lo principal que hay que destacar de la Figura 5 es que, a diferencia de otros trabajos (Waman y col., 2012; Kulathuraan y col., 2016), los picos correspondientes a los modos de vibración de estiramiento para enlaces Si-H, en el rango de 2000-2100 cm^{-1} , no se distinguen en ninguna de nuestras muestras. Esto puede indicar una mejor estabilidad del material ya que esta banda se asocia generalmente a los enlaces mono-hidruros de silicio incorporados en la matriz amorfa. Estos enlaces son enlaces débiles y metaestables propensos a generar la degradación del material inducida por la luz (Budini y col., 2010). En su lugar, está presente en todos los casos el modo de vibración de doblamiento de enlaces tipo Si_mH_n , en el rango de 600-730 cm^{-1} . Este modo se ha relacionado principalmente con la pasivación de la superficie de nanocristales de silicio en películas delgadas de pm-Si:H (Ali, 2006; Álvarez-Macías y col., 2013). Este resultado, además de confirmar, junto con los demás resultados, que el gas precursor utilizado promueve la nanoestructura del material, puede interpretarse como contribución a la fotoestabilidad del mismo. El Cl atómico generado en el plasma puede extraer y/o reemplazar átomos de H, eliminando enlaces Si-H y Si-Si débiles que causan la degradación

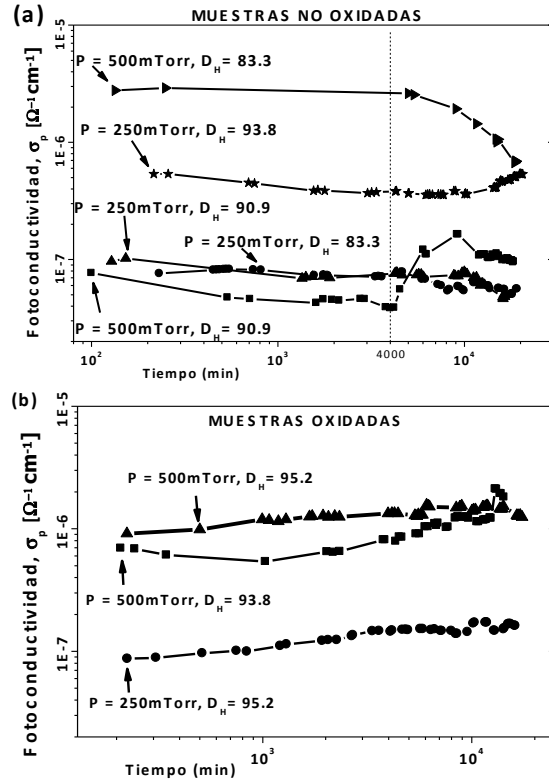


Fig. 6. Gráficas de Fotoconductividad, iluminada a una radiación de AM1.0 a 94mW/cm² para las películas que mostraron oxígeno en su interior (a) y las que no mostraron oxígeno en su interior (b).

fotoinducida del material, promoviendo a su vez la formación de Si nanocristalino.

3.5 Medidas de fotoconductividad, σ_p

Para analizar experimentalmente el nivel de fotoestabilidad del material, en la figura 6 se muestra el comportamiento de la fotoconductividad σ_p alrededor de 250 hrs. Los datos se acomodaron según el siguiente método. En la Fig. 6 (a), los valores para las muestras donde no se hallaron picos de oxígeno en los resultados de XPS, denominadas muestras no oxidadas. Mientras que en la Fig. 6 (b) los resultados corresponden a las muestras que sí mostraron picos de oxígeno, denominadas muestras oxidadas.

Lo primero que hay que notar de la figura 6 (a) es la estabilidad en σ_p (lo que nosotros llamamos fotoestabilidad) durante los primeros 4000 min, ya que después de este periodo se observan cambios drásticos en σ_p para la mayoría de las películas. No así con la figura 6 (b), donde la fotoestabilidad se mantiene

incluso con valores que marcan una tendencia creciente en σ_p . Estos resultados en general muestran una clara inconsistencia con resultados de otros autores en donde los valores de fotoconductividad decrecen en periodos incluso menores de iluminación (Shimizu 2004; Odziej 2004; Masson y col., 1995). Este comportamiento hallado confirma los resultados de FTIR y se puede adjudicar a la reducción considerable de enlaces de tipo Si-H, los cuales se ha reportado que causan en gran medida la degradación foto-inducida del material (Shimizu, 2004; Odziej, 2004; Masson y col., 1995) y que su reducción es propiciada por la presencia del cloro en la reacción. El hecho de que las películas en las que se encontró oxígeno sean las mayormente fotoestables puede estar relacionado a que a estas condiciones de depósito (D_H y presión, máximas), se promueva más la efusión de HCl generando centros de recombinación que posteriormente son pasivados por el oxígeno del ambiente generando límites de grano más estables, debido a que las energías de enlace del Si-O son mayores (8.9eV) que las de Si-H (2.4eV) y las de Si-Si (3eV). Sin embargo el hecho de que estas mismas muestras hayan mostrado las fracciones cristalinas y los tamaños de nanocristales mayores, es indicio de que su estructura pueda ser mas de carácter nano/microestructural que de tipo *pm-Si:H*, promoviendo que el tiempo de vida de los portadores fotogenerados pueda incrementarse debido a la disminución de la red amorfa, y la conducción podría ser influenciada por tuneo entre los límites de grano, contribuyendo así al aumento de la fotoconductividad hasta por un orden de magnitud en estas muestras.

Como otra observación de la figura 6 (a) es la fotoestabilidad observada para las muestras con D_H de 83.3 y 90.9 a presión de 250mTorr. Estas películas, cuyos tamaño promedio D_R son los menores (2.7 y 2.4 nm, respectivamente) y con fracciones cristalinas no tan grandes (70 y 83%) comparadas con las muestras oxidadas, mostraron tener una brecha óptica comparable al del *a-Si:H*, mayormente utilizado en la elaboración de celdas solares (Liu et al. 2016). Esto implica que para nuestro material obtenido de *pm-Si:H* a estas condiciones de depósito puede en principio considerarse como capa superior intrínseca en lugar del *a-Si:H*. En general, podemos determinar un grado mayor de fotoestabilidad que el obtenido en algunos trabajos donde se utiliza SiH_4 como gas precursor para obtener *pm-Si:H*. Este hecho confirma la importancia del papel que juegan los átomos de cloro en la estabilidad de las películas de *pm-Si:H* al

utilizar SiH_2Cl_2 como gas precursor de silicio en la técnica PECVD.

Conclusiones

Se obtuvieron resultados de caracterizaciones estructurales, químicas y optoelectrónicas a películas delgadas depositadas por sistema PECVD usando SiH_2Cl_2 en lugar de SiH_4 como gas precursor de Si a distinta dilución de hidrógeno (D_H) y a dos presiones de trabajo en la cámara del reactor.

El análisis por espectroscopía Raman determinó el carácter de estructura interna en cada película en base a los parámetros de depósito. Se encontró que los valores X_C y D_R tienen una tendencia a aumentar con el aumento de D_H y la presión, lo que indica que el cloro ayuda a promover la cristalización local del material por la promoción de reacciones exotérmicas debido a 1) el incremento de flujo de H_2 al aumentar D_H y 2) la disminución del camino libre medio de las especies del gas en el plasma al aumentar la presión al doble. Por su parte, los resultados de caracterización óptica indican la obtención de una brecha óptica modulable en función de los parámetros nano-estructurales del material, ya que se encontró que las variaciones de E_g^{op} podrían estar mayormente influenciadas por confinamiento cuántico, debido a que el tamaño promedio de los nanocristales D_R de todas las películas depositadas no supera los 5 nm de diámetro, lo cual se confirmó con análisis de HRTEM. También se encontraron las condiciones de depósito con las que se obtuvo *pm-Si:H* con un E_g^{op} de entre 1.70-1.74 eV, lo que sugiere implementar este material en lugar de *a-Si:H* en la elaboración de celdas solares. Del análisis de XPS se pudo constatar que la oxidación detectada es más intensa en las muestras depositadas a mayores D_H y presión, observando en los espectros picos relacionados con oxígeno sólo en tres muestras.

Los resultados de FTIR confirman que el uso de diclorosilano contribuye a promover el carácter nanoestructural del material, así como la fotoestabilidad del mismo. Esto debido a que en general no se halló en los espectros, picos correspondientes a enlaces débiles y metaestables propensos a generar la degradación del material inducida por la luz. En su lugar se hallaron picos correspondientes a la pasivación de la superficie de nanocristales de silicio, lo que confirma la importancia de la presencia del cloro en el depósito de películas delgadas de *pm-Si:H* con un grado mayor de foto-

estabilidad.

Las mediciones de σ_p mostraron en general una foto-estabilidad mínima de 4000 min con comportamiento creciente en el tiempo, con las muestras oxidadas con una foto-estabilidad que se mantuvo por todo el análisis y con una tendencia al aumento en la fotoconductividad. Por su parte, las películas con las fracciones cristalinas y tamaños de nanocristales mayores, obtuvieron fotoconductividad incluso un orden de magnitud mayor que las demás, lo cual es indicio de que su estructura es más de carácter nano/microestructural que de tipo *pm-Si:H*, lo que explica este incremento. Estos resultados confirman que los materiales obtenidos, usando diclorosilano y con las condiciones descritas en el presente trabajo, tienen un nivel menor de fotodegradación que el material amorfo estudiado ampliamente por otros autores. Esto muestra la importancia del papel que juegan los átomos de cloro en la estabilidad de las películas de *pm-Si:H*. Con todo el estudio realizado en el presente trabajo, se contribuye en la búsqueda de soluciones del problema de fotodegradación de los materiales utilizados en la fabricación actual de celdas solares, particularmente en silicio amorfo, reflejándose en las caídas de eficiencias de dichos dispositivos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada de beca posdoctoral del programa de Posgrado en Energía y Medio Ambiente, de la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa (CVU: 165872). A las instalaciones, equipo y personal técnico del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y al Proyecto No 6098.17-P del Tecnológico Nacional de México. A la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa por el apoyo del equipo de síntesis y caracterización, proyecto No 166032.

Referencias

Ali, A. (2006). Mechanisms of the growth of nanocrystalline Si:H films deposited by PECVD. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 3126-3133.

Álvarez-Macías, C., Santoyo-Salazar, J., Monroy, B.M., García-Sánchez, M.F., Picquart, M.,

Ponce, A., Contreras-Puente, G. y Santana G. (2011), 2011. Estructura y morfología de películas de *pm-Si:H* crecidas por PECVD variando la dilución de diclorosilano con hidrógeno y la presión de trabajo. *Revista Mexicana de Física* 57, 224-231.

Álvarez-Macías, C., Monroy, B.M., Huerta, L., Canseco-Martínez, M. A., Picquart, M., Santoyo-Salazar, J., García Sánchez, M.F. y Santana, G. (2013). Chemical and structural properties of polymorphous silicon thin films grown from dichlorosilane. *Applied Surface Science* 285-B, 431-439.

Ambrosone, G. G., Ambrosone, U., Coscia, S., Lettieri, P. Maddalena, M., Ambrico, M., Perna G. y Minarini, C. (2006). Microcrystalline silicon thin films grown at high deposition rate by PECVD. *Thin Solid Films* 512, 280-284.

Bronner, W., Kleider, J.P., Bruggemann, R., Roca P., Cabarrocas I., Mencaraglia D. y Mehring M. (2002). Comparison of transport and defects properties in hydrogenated polymorphous and amorphous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299-302.

Budini, N., Rinaldi, P.A., Schmidt, J.A., Arce, R.D. y Buitrago, R.H. (2010). Influence of microstructure and hydrogen concentration on amorphous silicon crystallization. *Thin Solid Films* 518, 5349-5354.

Elbaset, A.A., Ali, H. y Abd-El Sattar, M. (2014). Novel seven-parameter model for photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 130, 442-455.

Fields, J.D., S. McMurray, S., Wienkes L.R., Trask J., Anderson C., Miller P.L., Simonds B.J., Kakalios J., Kortshagen U., Lusk M.T., Collins R.T. y Taylor P.C. (2014). Quantum confinement in mixed phase silicon thin films grown by co-deposition plasma processing. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 129, 7-12.

Gope J., Kumar, S., Parashar A., Dixit P.N., Rauthan C.M.S., Panwar O.S. y Patel D.N. (2009). Amorphous and nanocrystalline silicon made by varying deposition pressure in PECVD process. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 2228-2232.

- Gupta, S.K. y Jha, P.K. (2009). Modified phonon confinement model for size dependent Raman shift and linewidth of silicon nanocrystals. *Solid State Communications* 149, 1989-1992.
- Hamui, L., Remolina, A., García-Sánchez M. F., Ponce, A., Picquart M., López-López, M., Monroy, B. M., y Santana G. (2015). Deposition, opto-electronic and structural characterization of polymorphous silicon thin films to be applied in a solar cell structure. *Materials Science in Semiconductor Processing* 30, 85-91.
- Han, D., Wang K. y Jessica M. (2003). Hydrogen structures and the optoelectronic properties in transition films from amorphous to microcrystalline silicon prepared by hot-wire chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics* 93, 3776-3783.
- Hashimoto, K. y Shirai, H. (2003). Formation of Si H:Cl films at low temperatures of 90-140 degrees C by RF plasma-enhanced chemical vapor deposition of a SiH₂Cl₂ and H₂ mixture. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers* 42, 1173-1178.
- Kim, K.H., Johnson, E. V. y Roca I Cabarrocas, P. (2012). Irreversible light-induced degradation and stabilization of hydrogenated polymorphous silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 105, 208-212.
- Kondo, M. y Matsuda, A. (2004). Novel aspects in thin film silicon solar cells-amorphous, microcrystalline and nanocrystalline silicon. *Thin Solid Films* 457, 97-102.
- Kulathuraan, K., Mohanraj, K. y Natarajan, B. (2016). Structural, optical and electrical characterization of nanostructured porous silicon: Effect of current density. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 152, 51-57.
- Liu, H., Sakuma Y., Shirai H., Moriya Y. y Ueyama, H. (2001). Low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition of crystal silicon film from dichlorosilane. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* 40, 44-48.
- Liu, H., Yang, Y., Liu, J., Jiang Z., Li Y., Yu, W, Ding, W. y Fu G. (2016). Structural and optoelectronic characteristics of nanocrystalline silicon oxide film as absorber layer for thin film solar cells. *Journal of Alloys and Compounds* 671, 532-537.
- Liu, S., Zeng, X., Peng, W., Xiao H., Yao, W., Xie, X., Wang Ch. y Wang Z. (2011). Improvement of amorphous silicon n-i-p solar cells by incorporating double-layer hydrogenated nanocrystalline silicon structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, 121-125.
- Löffler, A., Gordijn, R. L., Stolk, H. Li, J., Rath, K y Schropp, R. (2005). Amorphous and micromorph silicon tandem cells with high open-circuit voltage. *Solar Energy Materials* 87, 251-259.
- Longeaud, C., Kleider, J. P., Roca i Cabarrocas, P., Hama S., Meaudre R. y Meaudre M. (1998). Properties of a new *a-Si:H*-like material: hydrogenated polymorphous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids* 227-230, 96-99.
- Masson, D.P., Ouhlal, A. y Yelon, A. (1995). Long-range structural relaxation in the Staebler-Wronski effect. *Journal of Non-Crystalline Solids* 190, 151-156.
- Mukhopadhyay, S., Goswami, R. y Ray, S. (2009). Light induced degradation in nanocrystalline Si films and related solar cells: Role of crystalline fraction. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 674-679.
- Odziej, A.K.O. (2004). Staebler-Wronski effect in amorphous silicon and its alloys. *Science and Technology* 12, 21-32.
- OSRAM, *Lighting Program Display / Optic, Lamp Catalogue*.
- Pradhan, A. y Kumar, S. (2005). Effects of crystallite size distribution on the Raman-scattering profiles of silicon nanostructures. *Journal of Applied Physics* 98, 1-6.
- Remolina, A., Monroy, B. M., García-Sánchez, M. F., Ponce, A., Bizarro, M., Alonso, J. C., Ortiz, A. y Santana, G.. (2009). Polymorphous silicon thin films obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition using dichlorosilane as silicon precursor. *Nanotechnology* 20, 245604.

- Roca i Cabarrocas, P., Fontcuberta i Morral, A., y Poissant Y. (2002). Growth and optoelectronic properties of polymorphous silicon thin films. *Thin Solid Films* 403-404, 39-46.
- Roca i Cabarrocas, P. (2000). Plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous, polymorphous and microcrystalline silicon films. *Journal of Non-Crystalline Solids* 266-269, 31-37.
- Shimizu, T. (2004). Staebler-Wronski effect in hydrogenated amorphous silicon and related alloy films. *Japanese Journal of Applied Physics* 43, 3257-3268.
- Shirai, H. Fukai, Ch., Sakuma, Y. y Moriya Y. (2000). Growth kinetics of nanocrystalline silicon from SiH_2Cl_2 by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Non-Crystalline Solids* 266-269, 131-135.
- Soro, Y.M., Abramov A., Gueunier-Farret, M. E., Johnson, E. V., Longeaud, C., Roca i Cabarrocas, P. y Kleider J. P. (2008). Polymorphous silicon thin films deposited at high rate: Transport properties and density of states. *Thin Solid Films* 516, 10-13.
- Staebler, D.L. y Wronski, C.R., 1977. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Applied Physics Letters* 31, 292.
- Takano, A., Wada, E., Fujikak, S., Yoshida T., Ohto, T. y Aydi1 E. S. (2003). Chlorine containing hydrogenated amorphous silicon without optical band gap widening. *Energy Conversion*, 1619-1622.
- Viera, G., Huet, S. y Boufendi, L. (2001). Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 90, 4175.
- Waman, V. S., Waman, M.M., Kamble, S. S., Ghosh, R. R., Hawaldar, D. P. Amalnerkar, V. G., Sathe, S. W., Gosavi, S. y Jadkar, R (2012). Influence of helium dilution of silane on microstructure and opto-electrical properties of hydrogenated nanocrystalline silicon (nc-Si:H) thin films deposited by HW-CVD. *Materials Research Bulletin* 47, 3445-3451.
- Waman, V. S., Kamble, M.M., Pramod, M. R., Ghore, S. P., Funde, A. M., Hawaldar, R.R., Amalnerkar, D.P., Sathe, V.G., Gosavi, S.W. y Jadkar, S.R., (2011). Influence of the deposition parameters on the microstructure and opto-electrical properties of hydrogenated nanocrystalline silicon films by HW-CVD. *Journal of Non-Crystalline Solids* 357, 3616-3622.
- Yan, B. Yue G., Yang J. y Guha S. (2013). On the bandgap of hydrogenated nanocrystalline silicon intrinsic materials used in thin film silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 111, 90-96.
- Zhao, Z.X., Cui, R.Q., Meng, F.Y., Zhou, Z.B., Yu, H.C. y Sun T.T.. (2005). Nanocrystalline silicon thin films deposited by high-frequency sputtering at low temperature. *Solar Energy Materials* 86, 135-144.