

CORRELACION ENTRE PROPIEDADES ELECTRICAS Y ESTRUCTURA QUIMICA
DE LA INTERFASE EN CELDAS SOLARES TIPO MS

R. Cibils^{*}, R. Vidal^{*}, J. Ferrón[#], B. Gottlieb⁺ y R. Buitrago[#]

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)
CONICET - Universidad Nacional del Litoral
Guemes 3450 - 3000 SANTA FE

RESUMEN

Hemos estudiado mediante Espectroscopía de Electrones Auger combinada con Análisis Factorial la estructura química de interfases en junturas Si:H con Sb y Pd. Asimismo correlacionamos estas mediciones con las características eléctricas de estas junturas. Observamos que la presencia de oxígeno en el Si:H perjudica la calidad de la juntura y enmascara los resultados obtenidos por Auger. Encontramos que el tratamiento térmico de la juntura Sb-Si:H mejora sus características eléctricas, correlacionando este hecho con un ensanchamiento de la interfase. Por otra parte, encontramos que el análisis de la forma de los picos Auger constituye una herramienta apropiada para el estudio de las interfases metal-semiconductor.

I. INTRODUCCION

Uno de los parámetros más importantes que caracterizan una juntura metal-semiconductor es el potencial de barrera. En una celda solar tipo Schotky la tensión de circuito abierto (V_{CA}) depende fundamentalmente de la barrera fijando, juntamente con la corriente de cortocircuito, la máxima potencia que ésta es capaz de producir.

En un modelo sencillo, de juntura abrupta, la altura de la barrera está dada por la diferencia entre la función trabajo del metal y la afinidad electrónica del semiconductor. Recientemente se ha sugerido que la interfase, principalmente en el caso de interfases reactivas, no es abrupta sino que se extiende entre 10 y 20 Å [1]. Otro detalle importante lo constituye el hecho de que un mismo metal puede presentar diferentes barreras de acuerdo a la fase en la que se encuentre. Esto es también sabido para el caso de las junturas metal-silicio con la posibilidad de formación de siliciuros, con sus fases características, en la interfase. Si tenemos en cuenta que al

gunos siliciuros presentan mejor barrera que la juntura simple metal-silicio y su estabilidad es mayor, se torna obvio el interés despertado por este tipo de interfases.

La dificultad de obtener una buena correlación entre las mediciones de propiedades eléctricas y la estructura de la interfase se debe a la dimensión de la interfase. Al ser ésta de sólo 10-20 Å, la información obtenida por técnicas convencionales, como difracción de rayos X o microscopía electrónica, se encuentra enmascarada por las propiedades de volumen del semiconductor.

En este trabajo presentamos una técnica de análisis de compuestos químicos y sus estados de oxidación cuya sensibilidad permite analizar interfases de -10 Å y aún menores. Esta técnica, ya aplicada en el área de catálisis [2], consiste en complementar un estudio convencional de perfiles de concentraciones elementales determinado por espectroscopía de electrones Auger, con el análisis de la forma de los picos correspondientes a transiciones Auger que involucran electrones de valencia. A través de un análisis factorial [3] se determinan cuantos componentes independientes existen en la interfase. Aplicamos esta técnica a junturas Pd-Si:H y Sb-Si:H, estudiando también como evoluciona la interfase de Sb-Si ante recocidos a 200°C de 20 minutos. Se realizaron mediciones de las características eléctricas de la juntura, determinando a partir de las curvas I-V con y sin iluminación el voltaje de circuito abierto (V_{CA} , la corriente de saturación (I_0) y el factor de diodo (n)). Se discuten estos resultados en relación con la estructura de la interfase. Si bien los resultados son preliminares permiten extraer conclusiones sobre la calidad de los materiales y la aplicabilidad de la combinación de espectroscopía Auger con análisis factorial para el estudio de junturas Si-metal.

II. DETALLES EXPERIMENTALES

II.1 Preparación de las Muestras

Sobre un sustrato de safiro ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) se evaporó una capa de cromo como contacto inferior

* Becarios del CONICET

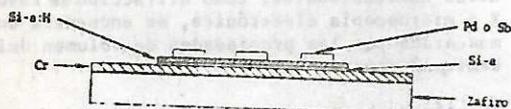
Investigadores del CONICET.

+ Personal de Apoyo del CONICET.

y sobre ésta una capa fina de silicio amorfo (~ 1000-2000 Å) por DC-sputtering, usando como blanco silicio puro y gas de probeta argón a una presión de 100 μ m y una temperatura de sustrato de 250°C. La finalidad de esta capa es lograr un contacto óhmico con el cromo. Una vez depositada esta última, se introduce hidrógeno en la cámara regulándose los caudales de argón e hidrógeno de manera de tener una relación de presiones parciales de 14 % ($P_H/P_{Ar} = 100$).

Se deposita luego una nueva capa de silicio amorfo esta vez hidrogenado de unos 7-8000 Å, manteniendo el sustrato a 250°C. Se trasladan los films a otro sistema de vacío, en el que se le depositan en frío, puntos pequeños (0,8 y 2 mm de diámetro), semitransparentes (-100 Å) de Paladio y Antimonio completándose de esta manera una estructura tipo diodo Schottky.

La estructura final, tipo sandwich es como la esquematizada en la figura



II.2 Mediciones

Los parámetros que caracterizan la juntura desde el punto de vista eléctrico son promedios extraídos de las curvas J/V a oscuras y bajo iluminación. Los valores del factor de diodo y la densidad de corriente de saturación n y J_0 respectivamente son enmascarados en este material por su elevada resistencia serie (ver Tabla I).

	SIN RECOGER	RECOCIDA
n	4,03	2,68
J_0 [A/cm^2]	$2,4 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-8}$
V_{CA} (V)	$7,3 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-1}$
J_L [A/cm^2]	$9,2 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-6}$
R_S (Ω)	$1,9 \times 10^7$	$2,3 \times 10^7$
R_{SL} (Ω)	$9,9 \times 10^6$	$9,3 \times 10^6$

Tabla I: Características eléctricas de la juntura antimonio - Si-a:H.

Para extraer de las curvas J/V los parámetros característicos es necesario sustraer, de la caída de potencial total, la caída en la resistencia. De esta forma se obtiene la intensidad de diodo corregido y a partir de ésta por mínimos cuadrados el resto de los parámetros.

Los espectros de electrones Auger de los elementos que forman la interfase así como también el perfil de profundidad de la concentración de dichos elementos se obtuvieron con un espectrómetro Auger de barrido Perkin Elmer 590 A. Se utilizó un haz de electrones de 5 keV y 6 μ A. Los espectros fueron tomados en el modo derivativo utilizando 4 eV de modulación y 0,1 seg de constante de tiempo. El perfil de profundidad se obtuvo utilizando en forma simultánea un haz de iones Ar de 2keV y 50 nA. Para obtener un decapado uniforme en la zona de análisis, el haz iónico se barrió sobre la superficie de 2×2 mm².

El tratamiento de datos se realizó en una computadora Digital VAX 11/780.

II.3 Análisis Factorial

La técnica de análisis factorial y en particular del análisis de componentes principales ha sido ampliamente usada en cromatografía, espectroscopía de infrarrojo y espectroscopía de ultravioleta visible [3] componentes independientes en un espectro formado por la composición de espectros elementales. En los últimos años la técnica se ha extendido al estudio de la forma de la línea Auger en las interfaces entre dos sólidos [2].

El método consiste básicamente en lo siguiente: con los espectros correspondientes a diferentes puntos del perfil de concentraciones se construye una matriz de datos D. Cada una de las n columnas de D contienen un espectro de m canales. Se pretende descomponer D en el producto.

$$D = RC \quad (1)$$

donde R es la matriz de orden $m \times c$ en cuyas columnas están los espectros patrones, C es la matriz de orden $c \times n$ (matriz de concentraciones) en cuyas filas tenemos el perfil de concentración de cada una de las c componentes (espectros) independientes.

Una manera de realizar la descomposición anterior es encontrando los autovectores y autovalores de la matriz de correlación $Z = D^t D$. Con los autovectores de Z nos construimos una matriz C' que los tenga por filas de modo que:

$$D = R'C' \quad (2)$$

En general C' es una matriz de n filas. Cada fila i , de C está relacionada con un autovalor, λ_i , de Z. Se puede mostrar [4]

que D se puede representar en forma aproximada todavía por la relación (2) si C' es una matriz de sólo c filas ($c < n$), si se toman como filas de C' los autovectores correspondientes a los c mayores autovalores de Z.

Esta descomposición no nos garantiza de que C' representa una matriz de concentraciones.

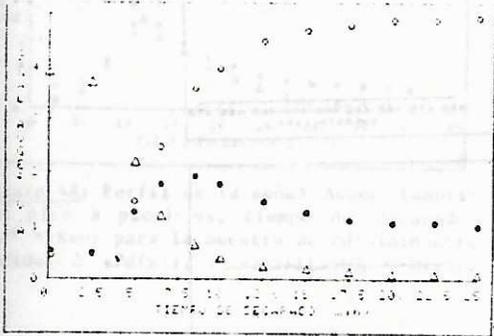


Figura 1: Perfil de la señal Auger (amplitud pico a pico) vs. tiempo de decaído (Ar^+ , 2 Kev) para la muestra de Sb/Si:H no recocida. Δ -Sb(x1); \circ Si(KLLx10); \cdot -O(x5).

Para que esto ocurra se deberá transformar mediante una matriz de transformación T.

$$C = TC' \quad ; \quad R = R'T^{-1}$$

Esta matriz de transformación se puede calcular en forma aproximada si uno conoce algunos elementos de cada una de las filas de C [3].

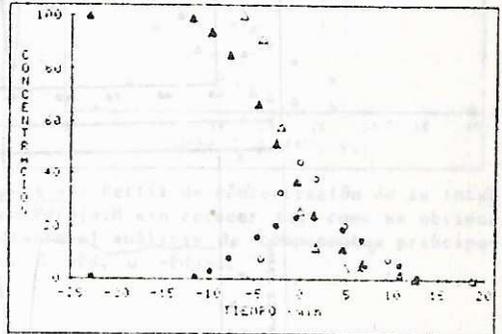


Figura 2: Perfil de concentración de la interfase Sb/Si:H tal como se obtiene mediante el análisis de componentes principales. Δ -Sb y \circ 3er. componente para la muestra de Sb/Si:H recocida. Δ -Sb y \circ 3er. componente para la muestra de Sb/Si:H sin recocer.

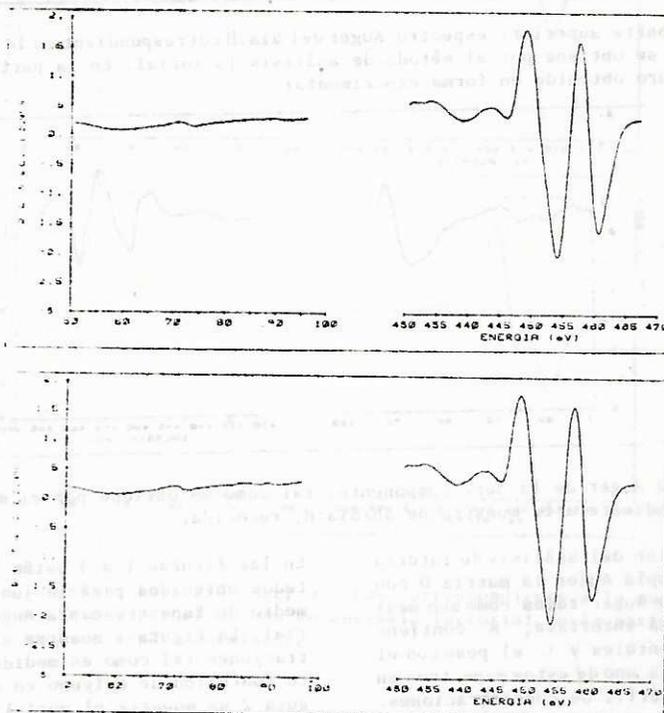


Figura 3A: En la parte superior: espectro Auger del Sb, correspondiente a la muestra de Sb/Si:H recocida tal como se obtiene por el método de análisis factorial. En la parte inferior: espectro Auger del Sb puro obtenido en forma experimental.

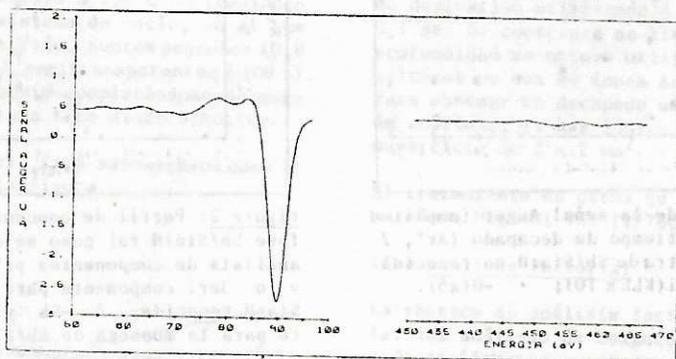
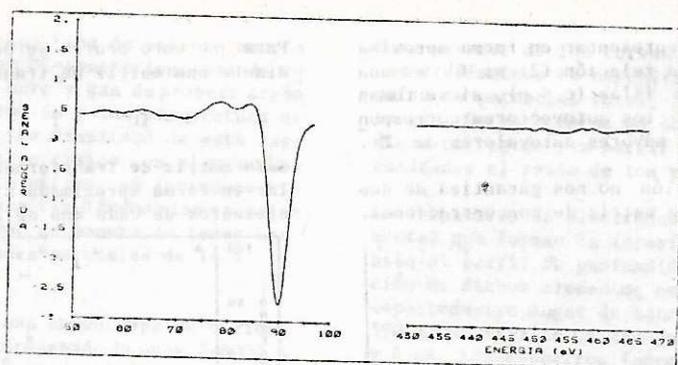


Figura 3B: En la parte superior: espectro Auger del Si:H correspondiente a la muestra de Sb/Si:H recocida tal como se obtiene por el método de análisis factorial. En la parte inferior: espectro Auger del Si:H puro obtenido en forma experimental.

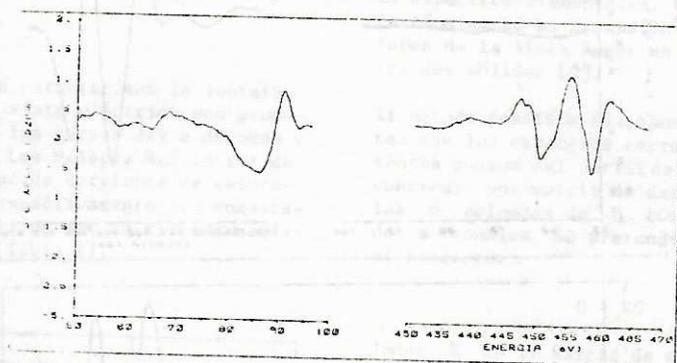


Figura 3C: Espectro Auger de la 3er. componente, tal como se obtiene por el método de análisis factorial correspondiente a la muestra de Sb/Si:H, recocida.

En el caso particular del análisis de interfaces con espectroscopía Auger la matriz D contiene los espectros Auger tales como son medidos a lo largo de la interfase, R contiene los espectros elementales y C el peso con el cual interviene cada uno de estos espectros en D, es decir da el perfil de concentraciones.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como se ve en la Tabla I todos los parámetros característicos de la juntura mejoran con el recocido.

En las Figuras 1 a 3 están resumidos los resultados obtenidos para la juntura Sb-Si:H por medio de Espectroscopía Auger y Análisis Factorial. La Figura 1 muestra el perfil de concentraciones tal como es medido. Se observa un alto contenido de oxígeno en el Si:H. En la Figura 2 se muestra el perfil obtenido observándose la presencia de una tercera componente en la interfase. Por último la Figura 3 muestra los 3 espectros independientes que se presentan a lo largo de la interfase, correspondiendo uno al Si, otro al Sb y el tercero, teniendo en cuenta que el Sb no forma siliciuro, puede deberse a la presencia del oxígeno.

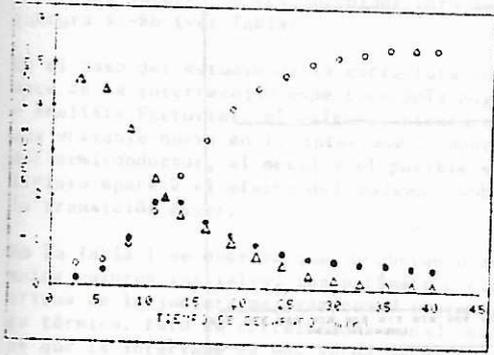


Figura 4A: Perfil de la señal Auger (amplitud pico a pico) vs. tiempo de decapado (Ar^+ = Kev) para la muestra de Pd/Si:H no recocida. Δ -Pd(x1); \circ -Si(KLLx10); \bullet -O(x5).

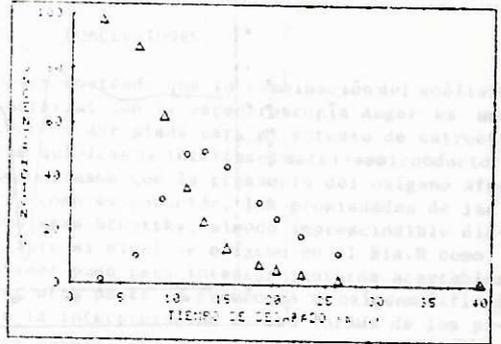


Figura 4B: Perfil de concentración de la interfase Pd/Si:H sin recocer tal como se obtiene mediante el análisis de componentes principales. Δ -Pd; \circ -Pd₂Si.

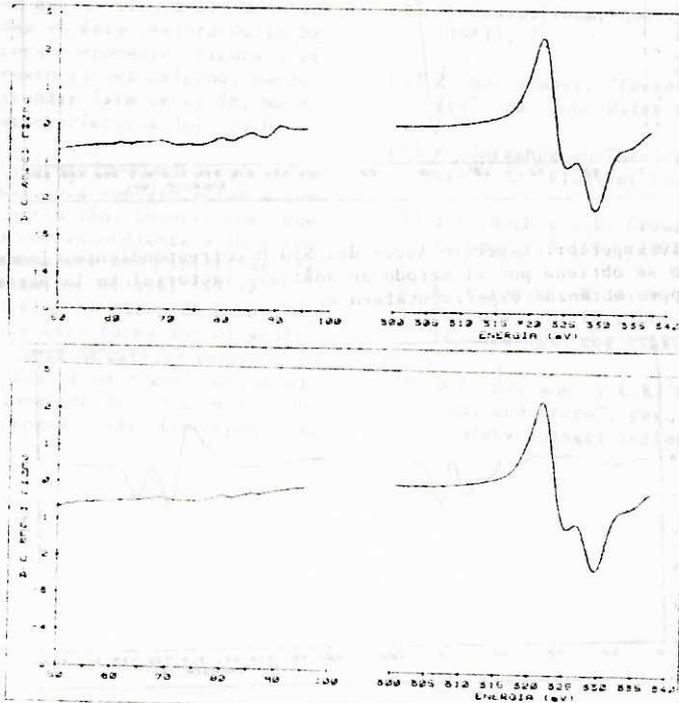


Figura 5A: En la parte superior: Espectro Auger del Pd, correspondiente a la muestra de Pd/Si:H no recocida, tal como se obtiene por el método de análisis factorial. En la parte inferior: Espectro Auger del Pd puro obtenido experimentalmente.

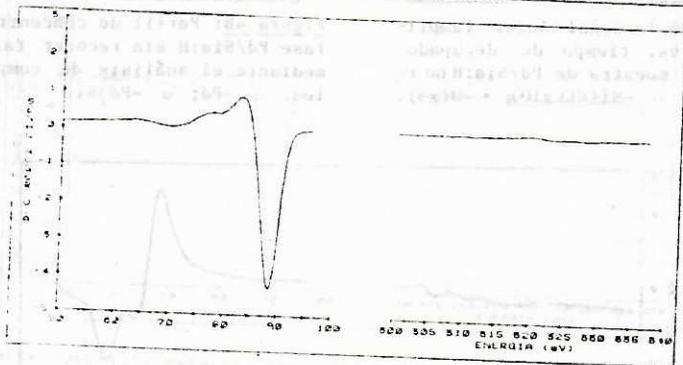
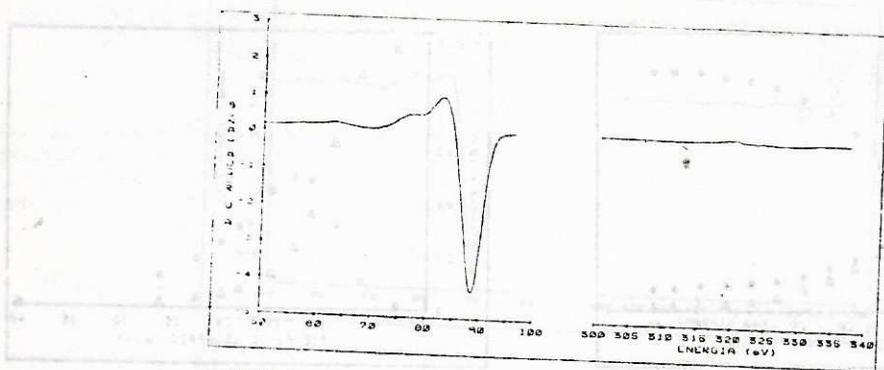


Figura 5B: En la parte superior: Espectro Auger del Si:H correspondiente a la muestra de Pd/Si:H no recocida, tal como se obtiene por el método de análisis factorial. En la parte inferior: Espectro Auger del Si:H puro obtenido experimentalmente.

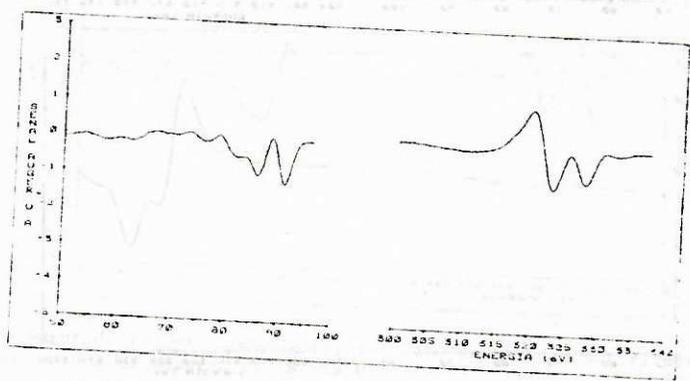


Figura 5C: Espectro Auger del Pd₂Si correspondiente a la muestra de Pd/Si:H no recocida, tal como se obtiene por el método de análisis factorial.

En las Figuras 4 y 5 se resumen los resultados para la junta Pd-Si:H. La Figura 4A muestra el perfil experimental con alto contenido de oxígeno igual que para Sb. En la Figura 4B se muestra el perfil teórico analizando la Figura 5 se puede determinar en este caso que la tercera componente que aparece en la Figura 4B corresponde a SiPd₂.

IV. DISCUSION

Es ampliamente conocido que el Si:H preparado por sputtering absorbe oxígeno durante y después de su preparación [6]. El oxígeno altera las propiedades electrónicas y químicas de la junta deprimiendo, por ejemplo, el voltaje de circuito abierto [7]. El perfil de concentraciones obtenido con espectroscopía Auger revela la presencia de oxígeno en el Si:H utilizado en la fabricación de las juntas, tan

ro de Sb como de Pd. Esto se correlaciona con los bajos valores de V_{CA} obtenidos para la junta Si-Sb (ver Tabla).

En el caso del estudio de la estructura química de la interfase por espectroscopía Auger y Análisis Factorial, el oxígeno introduce una variable nueva en la interfase. Aparte del semiconductor, el metal y el posible siliciuro aparece el efecto del oxígeno sobre la transición Auger.

En la Tabla I se observa que, no obstante sus malos valores iniciales, los parámetros eléctricos de la junta mejoran con el tratamiento térmico. Esto se correlaciona con el hecho de que la interfase es más ancha para la junta tratada térmicamente y que existe una aparente difusión de la tercera componente detectada por el análisis factorial. Como el antimonio no forma siliciuro, el mejoramiento de las características de la junta por recocido puede entenderse como un reordenamiento de la interfase que disminuya el número de estados localizados en ésta, mejorando la barrera. Si la tercera componente (Figura 3) es atribuida a la presencia del oxígeno, puede ocurrir que al difundir ésta en el Sb, mejoran además las características del Si:H.

En el caso de la junta Pd-Si:H presentamos solamente los resultados concernientes a los perfiles de concentración. Encontramos que la forma del pico correspondiente a la tercera componente que aparece en la interfase (Figura 5), determinada por el análisis factorial, corresponde al pico obtenido para $SiPd_2$ [5]. Comprobando de esta forma que el análisis factorial es capaz de extraer información de las formas de los picos Auger que, en el análisis convencional de perfiles de concentración, aparece enmascarada. Como ejemplo se

pueden comparar las figuras 4A y 4B para los dos tipos de perfiles.

V. CONCLUSIONES

Hemos mostrado que la combinación del análisis factorial con la espectroscopía Auger es una técnica apropiada para el estudio de estructuras químicas de interfases metal-semiconductor. Encontramos que la presencia del oxígeno afecta, como es conocido, las propiedades de las juntas Schottky, siendo imprescindible disminuir el nivel de oxígeno en el Si:H como primer paso para intentar juntas aceptables. Por otra parte la presencia de oxígeno dificulta la interpretación de las formas de los picos Auger.

REFERENCIAS

- [1] G.O. Haviani, K.N. Tu y J.W. Meyer; Phys. Rev. B, 24.6.
- [2] S. Gaareström; Appl. Surface Sci., 7 (1981), 7.
- [3] E. Malinowski; "Factor Analysis in Chemistry". Ed. John Wiley & Sons (1980).
- [4] K. Joreskog en "Geological Factor Analysis". Ed. Elsevier Co. (1976).
- [5] J.A. Roth y C.R. Crowell; J. Vac. Sci. Technol., 15 (4), (1978) 1317.
- [6] R. Koroepki, R. Arce, L. De Bernardez, M. Cutrera, M. Battioni y R. Buitrago. Proceeding of the PVSEC-1.
- [7] D.E. Carlson y C.R. Wronsky en "Amorphous Semiconductors", pag. 311, Editor M.A. Brodsky Spinger Verlag, (1979).