

## Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que han contribuido a que esta tesis salga adelante, entre todos quisiera mencionar:

- A Michael Vetter y Josep Pallares, directores de la tesis, por la confianza depositada en mi persona, y por sus consejos e ideas ofrecidas para que esta tesis se llevara a cabo.
- A los miembros del MNT, en especial a Pablo Ortega por instruirme en el funcionamiento del horno y sus generosos consejos. A Isidro y Albert por enseñarme a manejar y entender el equipo de PECVD. A Cristóbal por la mano echada con el lock-in. Sin olvidarme por supuesto de Ramón Alcubilla, Sandra y Kim por los razonables consejos que me brindaban. A todos por las disertaciones que mantuvimos amablemente ampliando mi punto de vista acompañados de un café. A mis compañeros de doctorado Rafa, Moisés, Jordi, David, Enrique y Delfina por compartir esas mañanas y tardes de sala blanca, haciéndolas más llevaderas. A Miguel quien siempre tiene una solución en la sala.
- A los miembros de NEPHOS en especial Josep Ferrer quien me brindó sus conocimientos en las medidas con el FTIR y en los ajustes de las curvas con el programa NKD. A mis amigos y compañeros que padecieron conmigo las dificultades y triunfos alcanzados durante esta tesis que no mencionaré por lo extensa de la lista, así como los técnicos que me tendieron una mano cuando los necesité en el diseño y la fabricación del equipo óptico.

- A Marco Stella del Departamento de Física y Óptica Aplicada de la UB por las medidas del PDS.
  
- A la Universidad de Pamplona (Col) quién me abrió las puertas para que me viniese a estudiar el doctorado y quién me sostuvo económicamente durante los primeros tres años.
  
- Una mención muy especial, por su infinita paciencia y apoyo incondicional en los duros momentos que padecí en estos cuatro años de tesis, se lo merecen Rosa "*mi Negrita*" y nuestro hijo Jesús David, quienes han sido mi apoyo y principal motivación para estudiar y culminar este doctorado.
  
- A Hilda y Manuel, mis padres quienes me suministraron una educación, que sin ella, esta tesis nunca se habría efectuado.
  
- A Mis hermanos, Robinsón, Rafael, Gloria, Bertilda, Bleidys quienes siempre estuvieron apoyándome en todo momento y supieron darme un consuelo cuando la ausencia de los míos se hacía notar, sin ustedes este merito no se hubiese conseguido. Sin olvidarme de quienes me han dado mas que un ejemplo a seguir Luis y Jorge, Mis hermanos queridos del alma, en quienes siempre he encontrado un respaldo incondicional, en los momentos mas flacos de mi estancia en España y en mi vida. A quienes les deseo el mejor de los éxitos en sus estudios.

## Capítulo 2

### Equipo de medida de transmisión óptica a altas temperaturas.

Este capítulo trata de los fundamentos físicos que explican el funcionamiento de los equipos que realizan medidas de transmisión óptica. Se hace un repaso de los autores que emplearon equipos de medida de transmisión óptica detallando: Equipo empleado de medida (transmisión o reflexión), rango, temperatura, material utilizado y resultado obtenido. También se detalla el equipo construido en esta tesis, sus componentes y la puesta a punto.

## 2.1. Estado del arte

### 2.1.1. Fundamentos físicos del equipo de transmisión óptica.

El fundamento físico que explica el funcionamiento del equipo de medida óptica está basado en los conceptos de transmisión, reflexión y absorción. Considérese una trayectoria cualquiera de un haz de luz con una intensidad ( $I_o$ ). Si la trayectoria estuviese libre de obstrucciones, ésta podría seguir su recorrido sin perturbación alguna, por lo tanto su intensidad sería la misma. Si un haz de luz incide sobre un obstáculo en el transcurso de su recorrido, sufrirá una disminución de la intensidad inicial ( $I_o$ ) convirtiéndose en una intensidad transmitida ( $I_T$ ). Una parte de esta intensidad incidente será reflejada ( $I_R$ ) y otra parte será absorbida ( $I_A$ ). En la figura 1 se muestra el esquema del proceso que define la transmisión y se puede ver que se cumple la relación de: Intensidad incidente será igual a la suma de las otras intensidades [8].

$$I_o = I_R + I_A + I_T \quad (1)$$

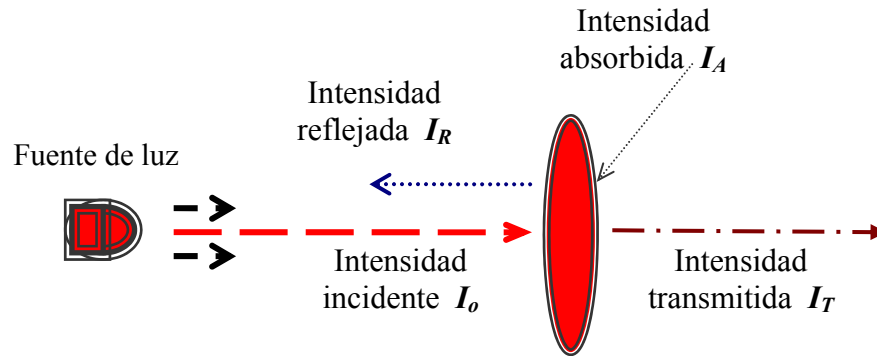


Figura 1. Esquema de la definición de la transmisión usando el concepto de intensidad incidente ( $I_o$ ), reflejada ( $I_R$ ), absorbida ( $I_A$ ) y transmitida ( $I_T$ ).

Mediante la relación expresada en la ecuación (1) se puede definir la transmisión, reflexión y la absorción. La transmisión ( $T_T$ ) caracteriza la parte del haz incidente que emerge por la cara posterior. Se puede definir como la razón entre la intensidad resultante ( $I_T$ ) y la intensidad incidente ( $I_o$ ) [8].

$$T_T = \frac{I_T}{I_o} \quad (2)$$

La reflexión ( $R_T$ ), análogamente  $R_T$  es la parte de la señal que se refleja en dirección de la fuente (en incidencia normal) y se define como el cociente entre la intensidad reflejada y la intensidad incidente [9] [10].

$$R_T = \frac{I_R}{I_o} \quad (3)$$

La absorción es la cantidad de energía que queda atrapada en el obstáculo, transformándose en energía potencial y siendo luego disipada o reemitida en forma de radiación o calor, durante el proceso de relajación. Se define como la diferencia de la intensidad incidente y la suma de las intensidades transmitidas y reflejadas.

$$A = 1 - T_T - R_T \quad (4)$$

### 2.1.2. Antecedentes

Además de la definición de los conceptos físicos que justifica el funcionamiento de los equipos que utilizan medidas de transmisión óptica, se hace un repaso a la bibliografía destacando los trabajos que tienen relación con esta tesis en los que se utilizan medidas de transmisión óptica en silicio cristalino o amorfo combinadas con la variación de temperatura.

En 1979 H. A. Weakliem et al. [11] presentan un trabajo sobre las propiedades ópticas del silicio en función de la temperatura. Para esto se vale de medidas de transmisión y reflexión en el rango de 458 nm y 633 nm utilizando un láser He-Ne y Ar y calentando las muestras en el rango de 299 K y 516 K. A partir de estas medidas extraen el coeficiente de absorción.

En 1982 G. E. Jellison et al. [12] publican un trabajo en el que utilizan medidas in-situ de transmisión óptica a elevadas temperaturas ( $< 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en obleas de silicio cristalino utilizando láser de HeNe con una longitud de onda de  $1,152\text{ }\mu\text{m}$  de  $2\text{ mW}$  acoplado a una señal de  $2\text{ kHz}$ .

En 1987 H. J. Eichler et al. [13] publican un trabajo en el que utilizan longitudes de onda del infrarrojo cercano ( $1,06$  y  $1,3\text{ }\mu\text{m}$ ) para excitar las cargas libres en el silicio cristalino utilizando un láser (Nd: YAG) acoplado a un amplificador que modifica la señal con pulsos entre  $10$  y  $20\text{ ns}$  para excitar las cargas.

En 1990 J. C. Sturm et al. [14] reportan la aplicación de una técnica en el que se mide la absorción en obleas de silicio cristalino en el rango de temperatura de  $500$  a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  empleando dos longitudes de onda ( $1,3\text{ }\mu\text{m}$  y  $1,55\text{ }\mu\text{m}$ ) acoplados a un amplificador lock-in para eliminar las interferencias emitidas por el horno.

En 1990 J. Nulman et al. [15] publican un trabajo en el que se estudia la emisión térmica del silicio cristalino calentándola en un horno convencional en el rango de  $200$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Utilizando un pirómetro para medir la emisión de señal.

En 1992 J. M. Essick et al. [16] publican un trabajo en el que utilizan medidas de transmisión óptica con un monocromador en rango de  $300$  a  $1000\text{ nm}$  a temperatura ambiente para caracterizar el gap en el silicio cristalino y en el arseniuro de galio.

En 1992 P. Vandenabeele et al. [17] publican un trabajo sobre la influencia de la temperatura en la emisión térmica de obleas de c-Si. Utilizan un equipo que calienta la oblea mediante contactos en el rango de  $300$  a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para medir in-

situ la emisión térmica en el rango de 1,7 y 3,4 μm de la oblea emplea un pirómetro.

En 1996 R. B. Bergmann et al. [18] publican un trabajo en el que utiliza medidas in-situ de transmisión óptica empleando un láser de 670 nm de longitud de onda a una temperatura de 600 °C para medir la fase de cristalización de las capas de carbono de silicio amorfo.

En 1996 H. Rogne et al. [19] publican un trabajo sobre la absorción del silicio cristalino a elevadas temperaturas (300 a 800 °C) con medidas en el rango de 1 μm a 1,6 μm utilizando un láser para calentar la oblea, acoplado a una monocromador que hace el barrido de las diferentes landas.

En la tabla I se presenta un resumen de los equipos utilizados en los experimentos ópticos con temperatura que sirven de antecedentes a esta tesis.



Año	Autor	Medida y material	Equipo empleado	Rango y Temperatura	Resultado
1979	H. Wealkien et al. [11]	Transmisión Reflexión c-Si	Láser He-Ne y Ar	458-633 nm 299 a 633 °K	Coefficiente de absorción
1982	G. Jellison et al. [12]	Transmisión c-Si	Láser He-Ne	1152 nm 400 a 800 °C	Coefficiente absorción
1987	H. Eichler et al. [13]	Transmisión c-Si	Nd:YAG	1,06 y 1,3 μm	Coefficiente absorción
1990	J. Sturm et al. [14]	Transmisión c-Si	Láser	1,3 y 1,55 μm 400 a 800 °C	Coefficiente de absorción y mecanismos fundamentales
1990	J. Nulman et al. [15]	Emisión térmica c-Si	Pirómetro	200 a 1000 °C	Emisión
1992	J. Essick et al. [16]	Transmisión c-Si y GaAs	Espectrómetro	300 a 1000 nm	Absorción
1992	P. Vandenabeele et al. [17]	Emisión térmica c-Si	Pirómetro	1,7 y 3,4 μm 300 a 700 °C	Emisión
1996	R. Bergmann et al. [18]	Transmisión a-Si	Láser	670 nm	Transmisión
1996	H. Rogne et al. [19]	Emisión térmica c-Si	Láser Espectrómetro	1 a 1,6 μm 300 a 800 °C	Emisión

Tabla I. Resumen de los equipos utilizados en los experimentos ópticos con temperatura.

## 2.2. Equipo de medición óptica

En la figura 2 se puede ver el esquema del equipo construido y los componentes que lo conforman.

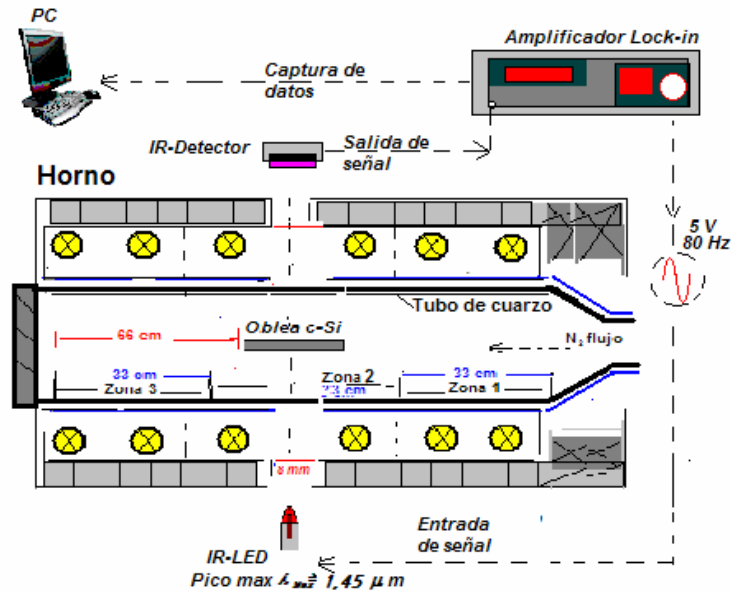


Figura 2. Equipo construido para el desarrollo de esta tesis con cada uno de sus componentes. Equipo óptico, Amplificador lock-in y horno.

Para el desarrollo de esta tesis se emplea un diseño parecido al equipo empleado por J. C. Sturm et al. [14] en el que utiliza dos láseres para medir la transmisión óptica calentando la oblea de c-Si en un horno. La propuesta que se hace en esta tesis se implementa el uso de un LED-detector comercial de bajo coste de adquisición. En la tabla II se muestra las diferencias entre el equipo de J. C. Sturm y el fabricado en esta tesis.

J. C. Sturm et al. [14]	Esta Tesis
Láser con un espectro monocromático con emisiones en 1,3 y 1,5 $\mu\text{m}$	LED comercial con espectro de emisión entre 1,2 y 1,6 $\mu\text{m}$ y máximo pico en 1,42 $\mu\text{m}$
Amplificador Lock-in	Amplificador Lock-in
Horno convencional	Horno con tubo de cuarzo y tres zonas de temperatura
Captura de datos por PC	Captura de datos por PC

Tabla II. Comparación del equipo utilizado por J. C. Sturm et al. [14] y el construido en esta tesis.

El equipo es empleado para medir transmisión óptica del substrato de c-Si a través del coeficiente de absorción y medir in-situ el cambio de fase de amorfo a cristalino de las capas carbono de silicio amorfo intrínseco y dopado con fósforo. El equipo construido está formado por una parte de medida óptica (LED y detector), amplificador lock-in y un horno con tubo de cuarzo. A continuación se detallan los componentes que lo forman.

### 2.2.1. LED



Figura 3. Foto del LED L7850-01 del HAMAMATSU [Anexo A dirección Web del fabricante] utilizado para la fabricación del equipo óptico.

En la figura 3 se muestra el LED fabricado por la compañía HAMAMATSU (IR-LED L 7850), utilizado para la construcción del equipo de medición óptica. El espectro de emisión del LED se extiende entre 1,2 y 1,6 μm con un pico máximo de emisión en  $\lambda = 1,45 \mu\text{m}$  de longitud de onda (ver anexo A dirección Web del fabricante). Este espectro fue confirmado con medidas de espectroscopia de deflexión fototérmica (PDS). En la figura 4 se presenta la comparación del espectro medido con PDS y del fabricante, encontrando que el pico máximo del espectro de este LED está en 1,42 μm y no en 1,45 μm manteniendo el rango de emisión entre 1,2 y 1,6 μm.

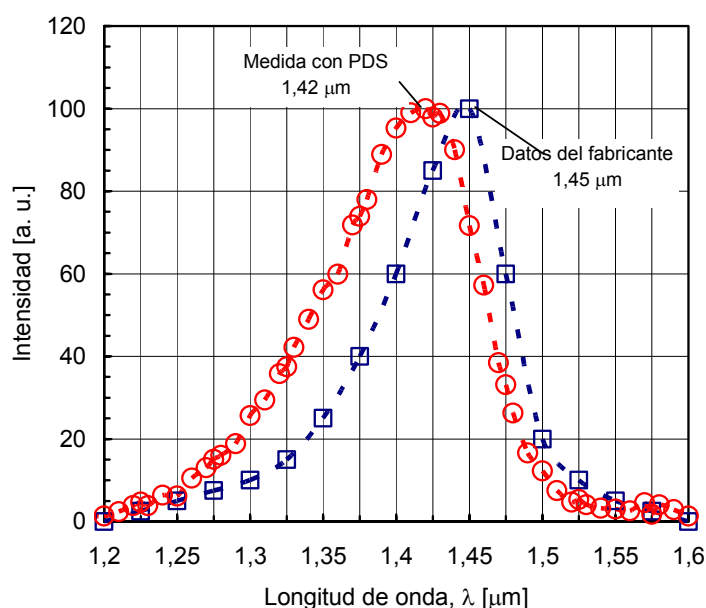


Figura 4. Espectro de emisión del LED medido con PDS y del fabricante tomado de la hoja de datos (Anexo A Web del fabricante).

La emisión de luz de un LED sigue la ley D’Lambert, el cual puede tener tres grados de direccionalidad: El ángulo de visión de 180°, curva patrón en un rango intermedio ( $< 180^\circ$ ) y la alta direccionalidad ( $< 45^\circ$ ). El LED posee un lente que lo hace altamente direccional con un ángulo de dispersión de haz de luz de  $5^\circ$  tal y como se ve en la figura 5.

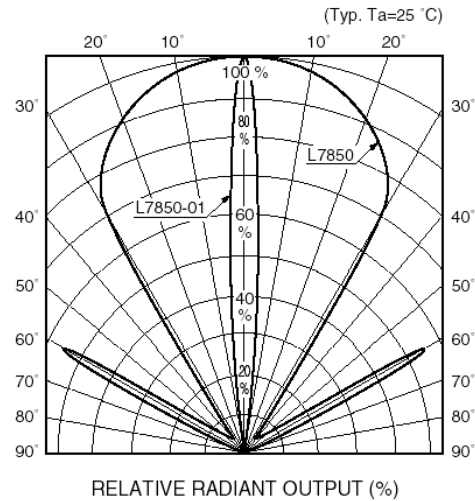


Figura 5. Espectro de direccionalidad del LED (Anexo A dirección Web del fabricante)

El funcionamiento eléctrico del LED se ha fijado teniendo en cuenta la curva de corriente-voltaje de la hoja de datos del fabricante que se puede ver en la figura 6.

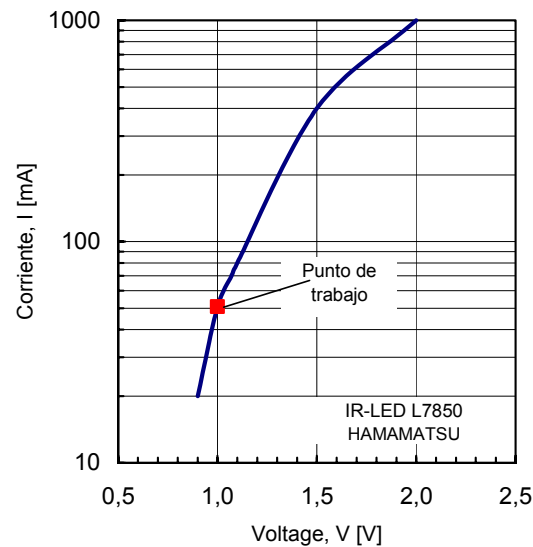


Figura 6. Curva I-V del LED HAMAMATSU (IR-LED L 7850) utilizados en la fabricación del equipo óptico para (Anexo A dirección Web del fabricante)

El LED es alimentado por el amplificador lock-in con una señal senoidal de 80 Hz de frecuencia. La corriente que circula por el LED es fijada por la fuente interna del lock-in la cual es de 50 mA.

El tiempo de constante de RC para el ancho de pulso (máximo teórico) descrito por el fabricante es de 10  $\mu\text{s}$  equivalente a 100 Hz para el LED. Es necesario emplear una frecuencia que permita obtener el máximo rendimiento del LED y a la vez evite acoplamiento de frecuencias parásitas emitidas por el medio. Para el desarrollo de esta tesis se ha escogido una frecuencia de trabajo de 80 Hz que corresponde a un ancho de pulso por envío de señal de 12,5  $\mu\text{s}$ . Este valor ubica el punto de trabajo del LED por encima del estipulado por el fabricante.

### 2.2.2. Detector



Figura 7. Foto del Detector G8370 de la compañía HAMAMATSU (Anexo A dirección Web del fabricante) utilizado para la fabricación del equipo óptico.

En la figura 7 se puede ver el detector utilizado para la construcción del equipo de medición óptica fabricado por la compañía HAMAMATSU (InGaAs PIN

photodiode G8370). En la figura 8 se muestra el espectro de fotosensibilidad del detector con una alta sensibilidad entre 1,4 μm y 1,6 μm y máximo pico de sensibilidad en  $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$  de longitud de onda (ver anexo A dirección Web del fabricante).

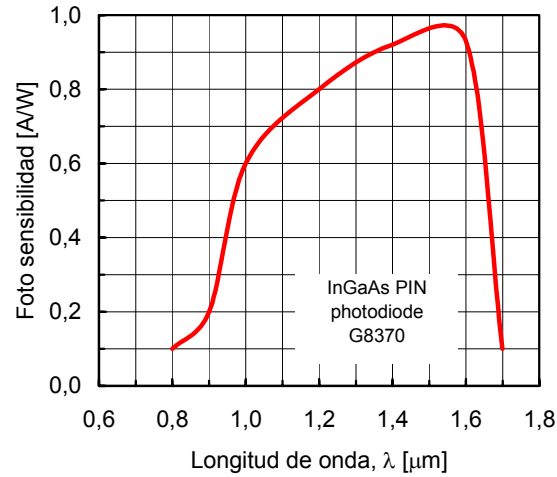


Figura 8. Espectro de la foto-sensibilidad del detector (InGaAs PIN photodiode G8370) (Anexo A dirección Web del fabricante)

En la figura 9 se presenta el esquema de polarización del detector. En el que juega un papel importante la carcasa al permitir conectar a masa y de esta forma disminuir el ruido emitido por el entorno. El detector utiliza una resistencia de carga ( $R_2$ ) de 2,5 M $\Omega$ , la cual convierte la corriente en tensión que es medida mediante el lock-in.

La alineación entre el detector y el LED es muy importante, para ésto se construyó un soporte que permitiera manipular fácilmente los ángulos de ajustes en los tres ejes de dirección ( $x,y,z$ ), tal y como se presenta en la figura 10.

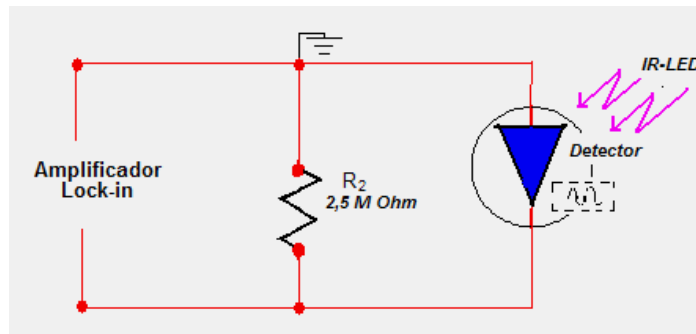


Figura 9. Esquema eléctrico de funcionamiento del Detector.

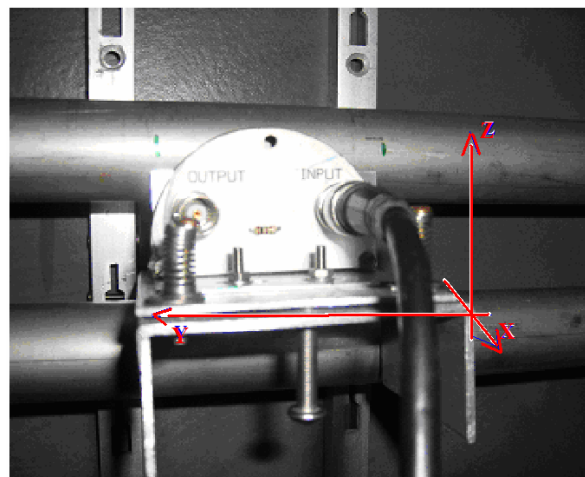


Figura 10. Foto del soporte hecho para el equipo óptico, con tres grados de libertad para el ajuste de alineación.

### 2.2.3. Amplificador Lock-in.

En la figura 11 se puede ver el amplificador lock-in empleado para evitar el ruido de fondo emitido por el horno (radiación equivalente a la de un cuerpo negro) a elevadas temperaturas.





Figura 11. Foto del Amplificador Lock-in SR830 utilizado para la construcción del equipo, tomada de la hoja de datos del fabricante (Anexo A dirección Web del fabricante)

Las especificaciones técnicas del lock-in están en el anexo A, por esto sólo se mencionará la que hace referencia a la fuente interna. Esta tiene un rango entre 1 MHz y 102 kHz, con una resolución de 4 dígitos, la amplitud máxima de la señal generada es de 5 V. El canal de medida tiene una sensibilidad de 2nV a 1V, impedancia de entrada de  $10^6$  a  $10^8$  Ohm, cuatro líneas de filtro a 50/60 o 100/120 Hz.

Acoplado al detector para capturar los datos a través del puerto paralelo y enviando los datos a un ordenador. Para capturar los datos es necesario hacer un programa que permita la comunicación entre el computador y el lock-in. Este programa se hizo bajo un ambiente QBasic utilizando los comandos pre-establecido por el fabricante del lock-in. En el anexo A se muestra el programa desarrollado para la captura de datos.

#### 2.2.4. Horno.

En la figura 12 se muestra una foto del horno utilizado para calentar las obleas de c-Si.



Figura 12. Foto de la boca del horno utilizado para calentar las obleas de c-Si.

Este horno tiene un tubo de cuarzo que puede soportar temperaturas cercanas a los 1400 °C con un flujo constante de N<sub>2</sub> para eliminar las impurezas desprendidas por el tubo. Tiene tres zonas de temperaturas para evitar gradientes de temperatura dentro del horno, la zona más estable es la zona 2, donde se realizan todos los procesos y se encuentra en el centro del tubo. La zona 1 y zona 3 está ubicadas a los extremos y sirven de compensación a la zona central. La zona 1 está en la parte donde entra el flujo de N<sub>2</sub> y la zona 3 se encuentra en la entrada o boca del horno.

La temperatura del horno se ajusta con un controlador lógico programable (PLC). Este permite programar la velocidad de subida o bajada en temperatura (rampa) en el proceso que se realice. Este parámetro es criterio del investigador ajustar para cada proceso tecnológico que realice.

En el horno se ha hecho una modificación para poder acoplar el equipo de medida óptica (LED-detector). A ambos lados de la coraza y en las paredes del horno se han abierto dos orificios de 8 mm de diámetro, cada uno ubicado en los

laterales de la zona 2. Los dos orificios están alineados entre sí. Separados por una distancia de 60 cm de distancia. Del borde de la boca del tubo hasta la zona en la que se colocan las muestras de c-Si hay una distancia de 66 cm.

### 2.3. Prueba de funcionamiento del equipo.

En figura 13 se muestra una foto del equipo con sus componentes utilizado para el desarrollo de esta tesis.



Figura 13. Foto del equipo utilizado para las medidas ópticas combinada con temperaturas.

En la puesta a punto del equipo es necesaria una prueba experimental en que se determine el máximo y el mínimo valor de señal detectada, sin muestra en el camino óptico. Como se presenta en la figura 14. La señal medida es de 3,4 mV sin muestra en el camino óptico, este valor estipula la máxima tensión de señal detectada. Para conocer el mínimo valor de la señal detectada se utiliza una oblea de c-Si texturizada por ambas caras, con un promedio de tamaño de pirámide de 3  $\mu\text{m}$ . La cual por la estructura de la superficie provoca una refracción del haz de luz ocasionando que el camino óptico sea mas largo, quedando prácticamente la luz atrapada. Esto debe disminuir la señal transmitida a un valor muy pequeño que el detector no pueda medir mostrando el mínimo de

señal detectado. Una vez la c-Si texturizada está en el camino óptico el valor de señal medida está al alrededor de  $0,85 \mu\text{V}$ .

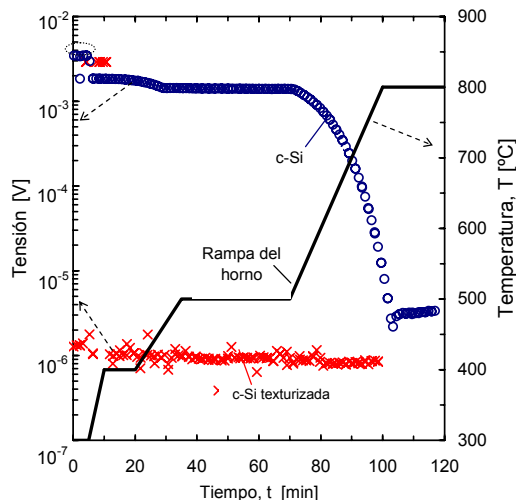


Figura 14. Medida de prueba del máximo y mínimo valor de tensión detectado por el equipo óptico. Medida de oblea pulida tipo p (círculos), oblea texturizada (cruces) y rampa de temperatura del horno (línea sólida).

Ahora es necesario conocer si los experimentos a realizar están dentro del rango de medida permitido por el equipo. Para ésto se emplea una oblea de  $300 \mu\text{m}$  pulida por ambas caras, cuando esta es colocada en el camino óptico la señal medida a una temperatura de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  es de  $1,62 \text{ mV}$ . Después se incrementa la temperatura en el horno de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . La señal obtenida responde fielmente al cambio de temperatura programado en la rampa del horno. Esto es un buen indicio que demuestra que el equipo de medida óptica funciona bien y que los circuitos diseñados para la polarización del LED y el detector son correctos. Cuando la temperatura llega a los  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  la señal medida es de  $3,34 \mu\text{V}$  mostrándose estable. Este valor está dentro del rango de medida del equipo no excediendo el límite.

## Capítulo 3

### Absorción del c-Si a altas temperaturas.

En este capítulo se explica el modelo teórico de la absorción óptica en el c-Si teniendo en cuenta los mecanismos que lo integran (absorción banda a banda y cargas libres). Se hace un repaso a los trabajos referenciados más importantes detallando el tipo de medida (transmisión, reflexión, emisión), rango, temperatura y material utilizado. También explica la ampliación de la teoría de cálculo del coeficiente de absorción de una luz monocromática para un espectro de emisión, el cálculo y ajuste del coeficiente de absorción, los mecanismos que lo conforman y la comparación con resultados obtenidos por otros autores.

### 3.1. Estado del arte.

#### 3.1.1. Absorción banda a banda.

La absorción banda a banda ocurre cuando un fotón con energía ( $h\nu$ ) es absorbido. Si  $h\nu > E_g$  se genera un par electrón-hueco y el exceso de energía ( $h\nu - E_g$ ) son los fonones disipados. Este mecanismo se llama transición intrínseca. Para un  $h\nu < E_g$  un fotón puede ser absorbido solo si la energía es tomada por un nivel energético correspondiente a una impureza o a un defecto en el material. A este proceso se le llama transición extrínseca [20] [21].

La absorción banda a banda ( $\alpha_{BG}$ ) involucra diversos mecanismos que se comportan de forma diferente al activarse con la energía del fotón y/o al aumentar la temperatura. G. G. Marfalan et al. [9] identificó estos mecanismos con energías equivalentes en temperatura ( $\theta_i$ ) de 212 K, 670 K, 1050 K y 1420 K, donde la energía de  $\theta_1=212$  K es llamada acústica longitudinal y la  $\theta_2=670$  K es llamada óptica transversal [9] [22].

P. J. Timans et al. [15] propone un modelo de cálculo para  $\alpha_{BG}$ , haciendo un repaso de lo hecho por otros autores. [9] [12] [22]

$$\alpha_{BG} = \sum_{i=1}^2 \sum_{l=1}^2 \frac{(-1)^l \alpha_i (h\nu - E_g + (-1)^l k\theta_i)}{\exp\left[\frac{(-1)^l \theta_i}{T}\right] - 1} + \sum_{j=3}^4 \frac{\alpha_j (h\nu - E_g + k\theta_j)^2}{\exp\left[\frac{\theta_j}{T}\right] - 1} \quad (5)$$

Donde las unidades de  $\alpha_{BG}$  son en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $h\nu$  es la energía del fotón,  $T$  es la temperatura,  $k$  la constante de Boltzmann's y  $\theta_i$  son la distintas energías que activan los fonones con la temperatura.  $\alpha_i(E)$  representa los procesos de absorción de fonones y se calculan aplicando las siguientes funciones.

Para  $\theta_1=212$  K

$$\alpha_1(E) = \begin{cases} 0,504\sqrt{E_g} + 392(E_g - 0,0055)^2 & \text{Para } E \geq 0,0055 \\ 0,504\sqrt{E_g} & \text{Para } 0 \leq E \leq 0,0055 \\ 0 & \text{Para } E < 0 \end{cases} \quad (6)$$

Para  $\theta_2=670$  K

$$\alpha_2(E) = \begin{cases} 18,08\sqrt{E_g} + 5760(E_g - 0,0055)^2 & \text{Para } E \geq 0,0055 \\ 18,08\sqrt{E_g} & \text{Para } 0 \leq E \leq 0,0055 \\ 0 & \text{Para } E < 0 \end{cases} \quad (7)$$

Para  $\theta_3=1050$  K

$$\alpha_3(E) = \begin{cases} 536 & \text{Para } E > E_g - k\theta_3 \\ 0 & \text{Para } E < E_g - k\theta_3 \end{cases} \quad (8)$$

Para  $\theta_4=1420$  K

$$\alpha_4(E) = \begin{cases} 988 & \text{Para } E > E_g - k\theta_4 \\ 0 & \text{Para } E < E_g - k\theta_4 \end{cases} \quad (9)$$

Donde  $E$  y el valor 0,0055 tiene unidades de eV. Además para el cálculo es necesario conocer el valor de  $E_g$ , el cual es una función de la temperatura [22].

$$E_g = E_o - \frac{AT^2}{B+T} \quad (10)$$

Donde  $A = 4,73 \times 10^{-4} \text{ eV}/\%K$ ,  $B = 635^\circ K$  y  $E_o = 1,17 \text{ eV}$

En la figura 15 se muestra  $\alpha_{BG}$  en función de la temperatura para un barrido de la  $\lambda$  desde 1 μm hasta 1,6 μm calculada con la ecuación (5). Se puede ver la  $\alpha_{BG}$  para  $\lambda$  a partir de 1,2 μm presentan un cambio abrupto (codo) en la curva.

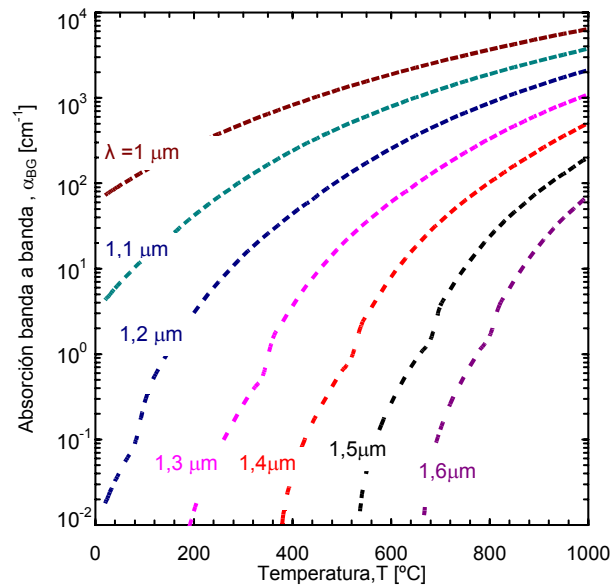


Figura 15. Absorción banda a banda en función de la temperatura para diferentes longitudes de ondas calculada con la ecuación (5).



Este codo se asocia con el cruce de dos mecanismos que se activan con la longitud de onda y la temperatura. A medida que aumenta la longitud de onda este codo se desplaza ubicándose en la zona media de la curva.

En la figura 16 se muestra la curva de  $\alpha_{BG}$  con los 4 mecanismos de energías que las conforman, calculados con la ecuación (5) para 1,1 μm (a) y 1,4 μm (b). En el anexo B se presentan los detalles del cálculo de las curvas con las tablas mostrando los resultados.

Para una longitud de onda de 1,1 μm (figura 16.a) el mecanismo que domina en todo el rango de medida es el relacionado a la energía de 670 K.

Para 1,4 μm (figura 16.b) el mecanismo que domina por debajo de los 540 °C es el relacionado con la energía de 1420 K y para temperaturas superiores a 540 °C domina el correspondiente a la energía de 670 K. Para esta longitud de onda, en la temperatura de 540 °C se cruzan los distintos mecanismos ocasionando en la curva de  $\alpha_{BG}$  un cambio abrupto o codo. Este efecto se sigue viendo a medida que aumenta la longitud de onda pero a diferentes temperaturas.

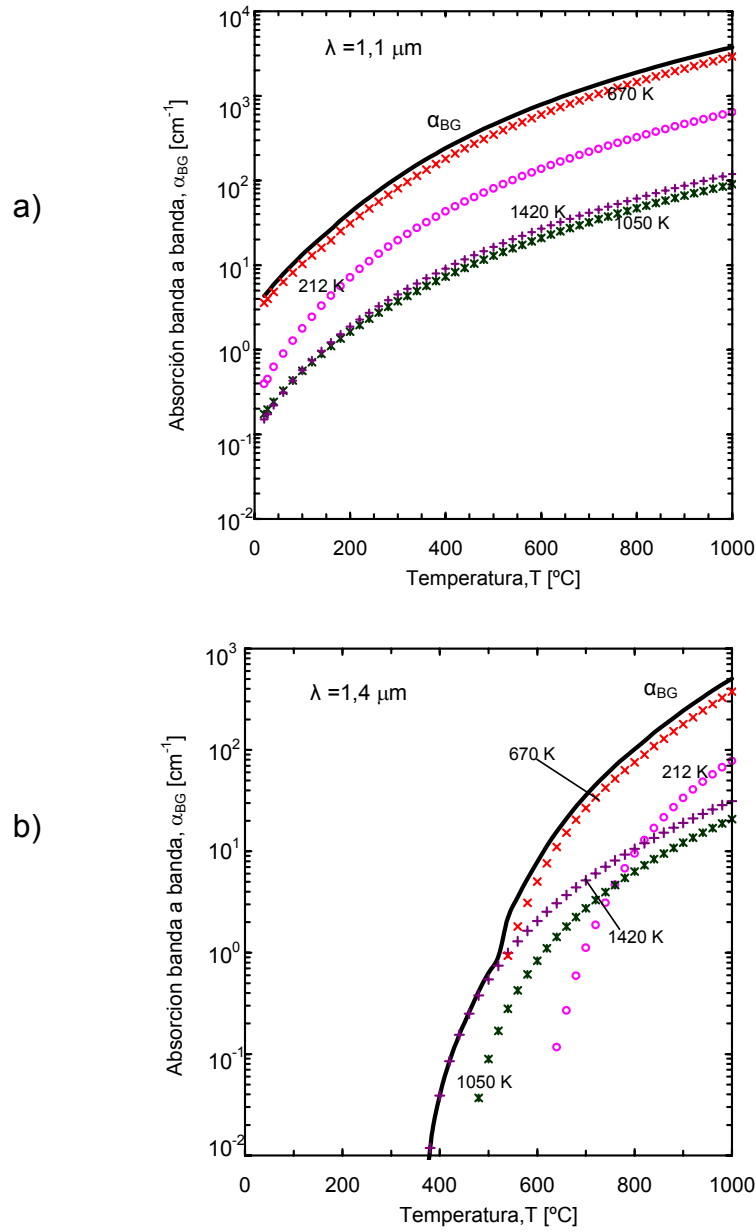


Figura 16 Absorción banda a banda para 1,1 (a) y 1,4  $\mu\text{m}$  (b) con los mecanismos de energías que la conforman, calculada con la ecuación (5).

### 3.1.2. Absorción por cargas libres.

La absorción por cargas libres es un mecanismo que depende de la energía del fotón y su importancia relativa aumenta a medida que la longitud de onda de la luz aumenta [23]. Es proporcional a la concentración de cargas y al cuadrado de la longitud de onda, razón por la cual no es un mecanismo considerado para longitudes de onda en el rango del visible [24] [25].

Para conocer el coeficiente de absorción por cargas libres ( $\alpha_{FC}$ ) se empleará el modelo propuesto por P. J. Timans et al. [22]. El cual define en su modelo la  $\alpha_{FC}$  como la suma de dos componentes [22] [25].

$$\alpha_{FC} = n\sigma_n + p\sigma_p \quad (11)$$

Donde  $\sigma_n$  y  $\sigma_p$  son las secciones de captura del fotón, que dependen directamente del cuadrado de la longitud de onda ( $\lambda$ ) y de la temperatura ( $T$ ) [22] [25].

$$\sigma_n = 1,01 \times 10^{-20} \lambda^2 T \quad (12)$$

$$\sigma_p = 0,51 \times 10^{-20} \lambda^2 T \quad (13)$$

Donde  $n$  es la concentración de electrones y  $p$  la concentración de huecos [26] [27].

$$p = \frac{1}{2}[N_A - N_D] + \sqrt{(N_A - N_D)^2 + 4n_i^2} \quad \text{para una semiconductor tipo p} \quad (14)$$

$$n = \frac{1}{2}[N_D - N_A] + \sqrt{(N_D - N_A)^2 + 4n_i^2} \quad \text{para una semiconductor tipo n} \quad (15)$$

$$n = \frac{n_i^2}{p} \quad (16)$$

$$n_i = 3.10 \times 10^{16} T^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-0,605}{kT}\right) \quad (17)$$

Donde  $N_A$  y  $N_D$  son la concentración de los donadores y aceptores,  $n_i$  es la concentración intrínseca del material,  $k$  la constante de Boltzmann's.

En la figura 17 se puede ver el  $\alpha_{FC}$  en función de la temperatura calculado para diferentes longitudes de onda, desde 1 μm hasta 1,6 μm para una oblea tipo p pulida por ambas caras asumiendo  $N_A = 1,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  y  $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

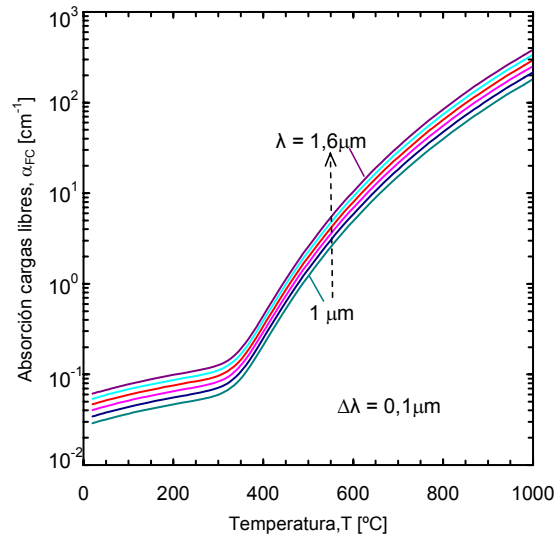


Figura 17. Absorción por cargas libres en función de la temperatura para diferentes longitudes de onda, de 1 a 1,6 μm, calculado con la ecuación (11). En el anexo B se presentan los detalles de los cálculos de las curvas con las tablas mostrando los resultados.

A diferencia de  $\alpha_{BG}$ , el comportamiento de la  $\alpha_{FC}$  es similar para todas las longitudes de onda. También aparece un codo a baja temperatura a causa de los mecanismos que lo conforman. En la figura 18 se muestran los diferentes mecanismos que componen la absorción por cargas libres para 1,1 (a) y 1,4 μm (b), calculados mediante la ecuación (11).

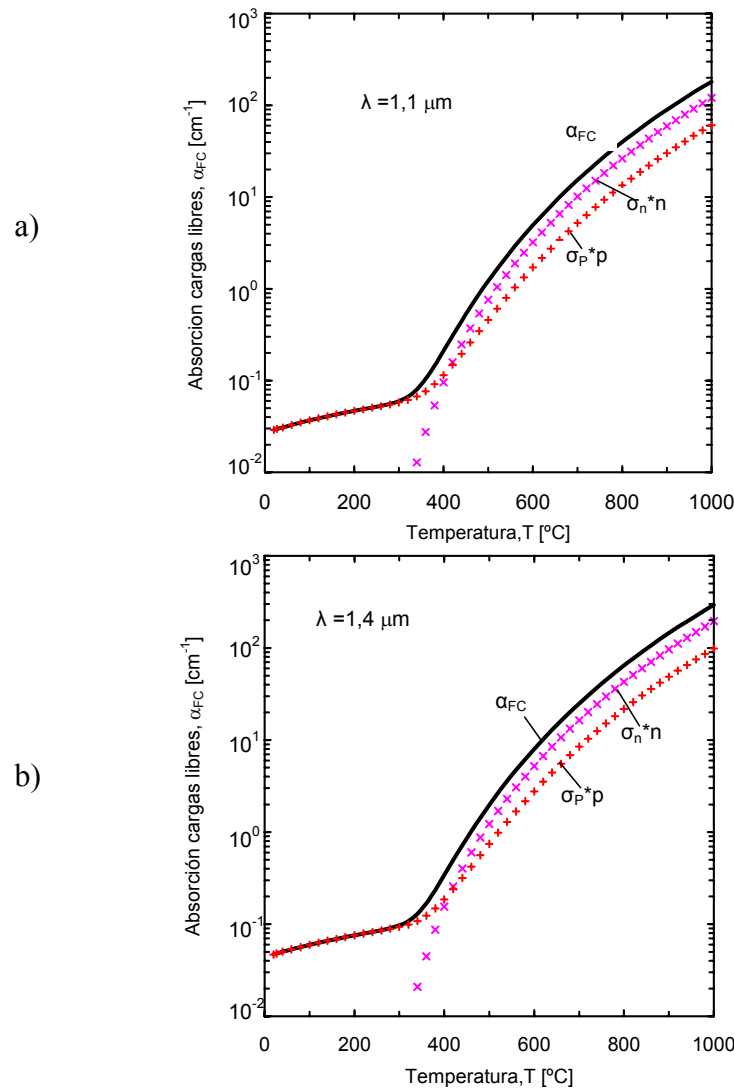


Figura 18. Absorción por cargas libres en función de la temperatura. Mecanismos que intervienen para 1,1 (a) y 1,4 μm (b) calculado con la ecuación (11).

En los dos casos presentados en la figura 18 (a) y (b), el mecanismo que domina a temperaturas menores a 400 °C es el relacionado con los huecos (p). Para temperaturas superiores a 400°C es el relacionado con los electrones. Aunque en orden de magnitud en ambos casos sea similar.

### 3.1.3. Coeficiente de absorción óptica en el c-Si

P. J. Timans et al. [22] proponen un modelo que tiene en cuenta tres mecanismos que intervienen en el proceso de absorción del c-Si: Banda a banda ( $\alpha_{BG}$ ), cargas libres ( $\alpha_{FC}$ ) y en la red cristalina ( $\alpha_L$ ) [22].

$$\alpha_T = \alpha_{BG} + \alpha_{FC} + \alpha_L \quad (18)$$

El mecanismo de absorción en la red cristalina sólo se activa para longitudes de onda superiores a las 6 μm [29] [30]. En los cálculos de ajuste de  $\alpha_T$  hechos en esta tesis, no se tendrá en cuenta el mecanismo de  $\alpha_L$ , debido a que el rango que abarca el espectro del LED está por debajo de las 2 μm, siendo obvio que se está fuera del rango de influencia de  $\alpha_L$ . Entonces la ecuación (18) se simplifica quedando:

$$\alpha_T = \alpha_{BG} + \alpha_{FC} \quad (19)$$

Conociendo la  $\alpha_{BG}$  y la  $\alpha_{FC}$  se puede calcular el coeficiente de absorción óptica del c-Si en función de la temperatura para diferentes longitudes de ondas. En la

figura 19 se puede ver  $\alpha_T$  en función de la temperatura (a) y de la energía del fotón (b) calculadas con la ecuación (19).

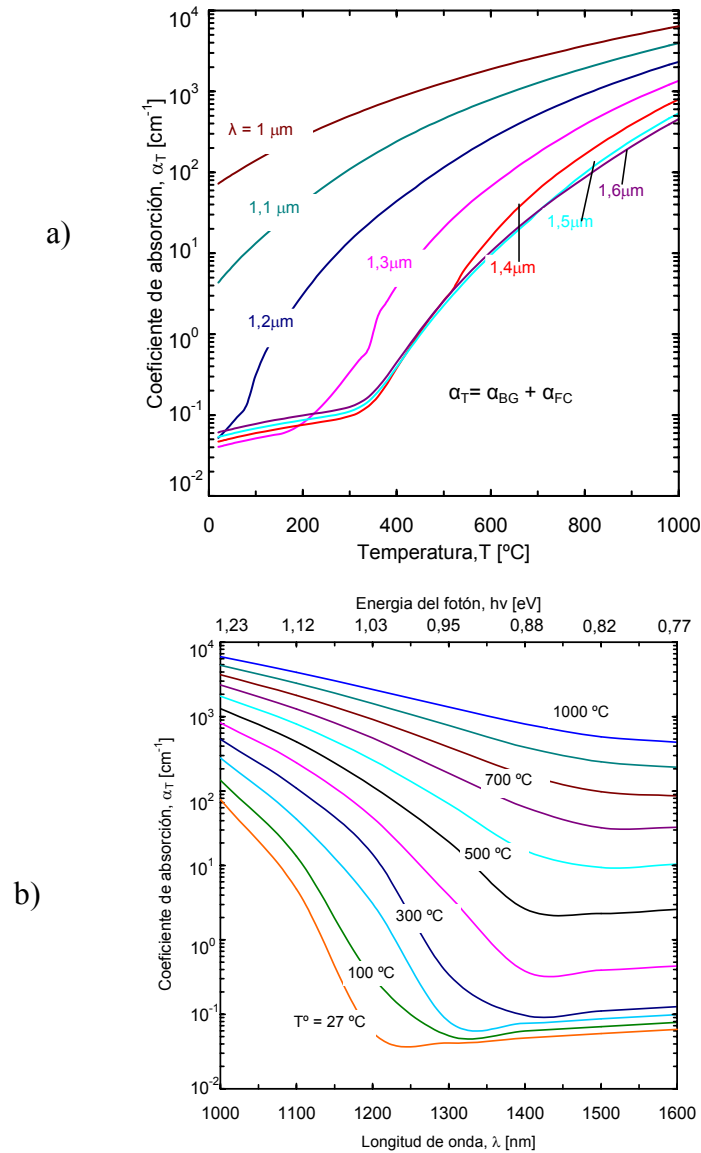


Figura 19. Coeficiente de absorción en función de la longitud de onda para diferentes temperaturas (a) y en función de la temperatura para diferentes longitudes de onda (b) calculado con la ecuación (19). En el anexo B se presentan los detalles de los cálculos de las curvas con las tablas mostrando los resultados.

### 3.1.4. Cálculo del coeficiente de absorción óptico a partir de medidas de transmisión y reflexión.

Para el cálculo del coeficiente de absorción óptico ( $\alpha_T$ ) a partir de medidas experimentales de transmisión ( $T_T$ ) y reflexión ( $R_T$ ). J. C. Sturm et al. [31] proponen una ecuación sencilla a partir de medidas de transmisión óptica y de reflexión. Partiendo de la definición hecha por G. G Macfarlane et al. [32] [33].

$$T_T = \frac{(1 - R_T)^2 \exp(-\alpha_T d)}{1 - (R_T)^2 \exp(-2\alpha_T d)} \quad (20)$$

Donde  $d$  es el grosor de la muestra [31] [33]. Si se considera la aproximación que  $R_T^2 \exp(-2\alpha_T d) \ll 1$ , la ecuación (6) se simplifica y se obtiene una ecuación sencilla para calcular  $\alpha_T$  [31].

$$\alpha_T = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{T_T}{(1 - R_T)^2} \right] \quad (21)$$

Mediante esta sencilla ecuación, se puede calcular  $\alpha_T$  en el rango de alta absorción (200 a 1000nm), pero presenta problemas en la región del infrarrojo cuando la absorción es baja, y la aproximación pierde validez.

J. M. Essick et al. [16] proponen un modelo más completo.

$$\alpha_T = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{\sqrt{((1 - R_T)^4 + 4T_T^2 R_T^2)} - (1 - R_T)^2}{2T_T R_T^2} \right] \quad (22)$$



Este modelo se puede emplear para calcular la absorción en el rango de alta y baja absorción. En el anexo C se muestra la deducción de las expresiones de  $\alpha_T$  partiendo de la ecuación (20).

Para el desarrollo de esta tesis, la ecuación completa (22) es la que se utilizará para el cálculo  $\alpha_T$  a partir de medidas experimentales de transmisión óptica.

### 3.2. Antecedentes

El coeficiente de absorción en el c-Si ha sido estudiado por muchos investigadores, empleando diversos métodos para determinarlo. Para explicar el comportamiento de la absorción se han propuesto modelos de ajuste en los que se tienen en cuenta los diferentes mecanismos que interactúan con la longitud de onda, la temperatura y la concentración de impurezas. A continuación se hace una reseña de investigadores que han trabajado sobre la absorción con temperaturas y que tienen más relación con esta tesis.

En 1958 G. G Macfarlane et al. [32] publican un trabajo en que se presenta n resultados del coeficiente de absorción en el c-Si en función de la temperatura entre 42 K a 1420 K a partir de medidas de transmisión óptica en el rango de 1 a 1,3 eV y presentando un modelo de ajuste con la teoría de transición indirecta en la absorción del fonon para la absorción banda a banda que incluye 4 mecanismos que intervienen en el proceso de absorción, los cuales se activan con longitud de onda y/o la temperatura, con energías equivalentes que corresponden a temperaturas de 212 K, 670 K, 1050 K y 1420 K.

En 1967 T. Sató et al. [28] publican un trabajo sobre el espectro de emisión del silicio, midiendo la emisión térmica entre 340 K y 1070 K usando obleas de silicio tipo n. Ajustándose los datos mediante un modelo teórico de cálculo de la absorción en el que tiene en cuenta la absorción banda a banda, cargas libres y en la red cristalina. Las medidas las realiza en el rango de 4 y 15  $\mu\text{m}$  observando la variación de índice de refracción y del coeficiente extinción con la temperatura.

En 1978 D. K. Schroder et al. [34] publican un trabajo en el que presentan un modelo de ajuste para la absorción por cargas libres en el c-Si, teniendo en cuenta la absorción por mecanismo de cargas libres, en la región de 2,5 a 20  $\mu\text{m}$  entre 20 a 300 K.

En 1978 H. A. Weaklien et al. [11] publican un trabajo de las propiedades ópticas del silicio en dependencia con la temperatura. Utilizan medidas de transmisión y reflexión en el rango de 458 a 633 nm en un rango de temperatura entre 299 y 516 K. Extrayendo de las medidas el coeficiente de absorción para analizar el cambio del coeficiente de extinción y el índice de refracción.

En 1980 N G Nilsson et al. [35] publica un trabajo sobre el papel de las cargas libres en la absorción en el silicio cristalino. Emplean medidas de transmisión óptica a una longitud de onda de 1,06  $\mu\text{m}$  entre 200 y 500 K de temperatura.

En 1981 G. E. Jellison et al. [36] publican un trabajo sobre las propiedades ópticas del c-Si altamente dopado con medidas de transmisión óptica entre 1,5 y 4,1 eV. Miden los cambios en las propiedades ópticas a través del coeficiente absorción en función del dopado.

En 1982 G. E. Jellison et al. [12] presentan un trabajo donde calculan el coeficiente de absorción en el silicio cristalino a altas temperaturas (<900 °C), utilizando medidas de transmisión óptica a una longitud de onda fija de 1152 nm. Proponen un modelo refinado de la teoría de transición indirecta de fotones en c-Si para la absorción banda a banda, teniendo en cuenta sólo dos mecanismos de activación de la absorción (212 y 670 K) correspondientes a acústica longitudinal y óptica transversal.

En 1983 G. E. Jellison et al. [37] publican un trabajo sobre las propiedades ópticas del silicio cristalino a elevadas temperaturas (10 a 912 K) entre 1,7 y 4,7 eV. Se presentan resultados en función de las constantes dieléctricas ( $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ ) que están relacionadas con el índice de refracción y el coeficiente de extinción.

En 1983 J. M. Moison et al. [38] publican un trabajo en el que se excita una muestra de c-Si con un láser en el rango de 2 a 2,6 eV, midiendo la emisión térmica de la oblea a elevadas temperaturas entre (400 y 800 °C).

En 1987 R. A. Soref et al. [39] presentan un trabajo en el que se calcula la variación del índice de refracción en el c-Si, con excitaciones ópticas empleando un láser en el rango de 1 a 2 μm. En sus resultados demuestran la dependencia de la absorción con la inyección de cargas, que varían debido al nivel de dopado de las muestras.

En 1992 J. C. Sturm et al. [14] publican un trabajo en que se miden los procesos fundamentales que intervienen en la absorción del c-Si a altas temperaturas (<900 °C) y los efectos del dopado. En su trabajo utilizan medidas de transmisión a 1,3 μm y 1,55 μm. Ajustando las curvas con el modelo complementado para el coeficiente de absorción total ( $\alpha_T$ ) teniendo en cuenta la

absorción banda a banda ( $\alpha_{BG}$ ) y la absorción por cargas libres ( $\alpha_{FC}$ ). Para modelar la absorción por banda a banda utilizan el modelo refinado de transición indirecta de fonones, teniendo en cuenta las absorciones acústica (212 K) longitudinal y la óptica transversal (670 K). Para la absorción por cargas libres tiene en cuenta las secciones de captura de los huecos y electrones.

En 1992 J. M. Essick et al. [16] publican un trabajo en el que se caracteriza el ancho de banda prohibida para el c-Si y el Ge mediante medidas de transmisión óptica. Presentan el cálculo de la energía del gap, demostrando que el c-Si es de gap indirecto y el Ge es de gap directo. Calculan la absorción a partir de medidas experimentales hechas en un monocromador utilizando una ecuación que tiene en cuenta las múltiples reflexiones internas en el semiconductor.

En 1993 P. J. Timans et al. [22] publican un trabajo en el que se mide la emisión del c-Si a temperaturas entre 300 y 800 °C en un rango entre 1,1 y 1,6 μm. Para ajustar las medidas de emisión utilizan el modelo de absorción total que tiene en cuenta  $\alpha_{BG}$ ,  $\alpha_{FC}$  y además considera la absorción en la red cristalina ( $\alpha_L$ ).

En 1997 G. Chen et al. [40] publican un trabajo sobre el efecto del fotón en las propiedades de radiación del c-Si durante el RTA en el rango de temperatura de 300 a 1000 K. Utiliza obleas con diferentes dopados para medir la variación de la absorción en función de la temperatura y del dopado. Sus medidas son ajustadas con el modelo de secciones de captura de electrones y huecos para calcular la absorción por cargas libres.

De los anteriores trabajos se han tomado los resultados que tienen mayor relación con esta tesis y se comparan entre sí, tal y como se muestra en la figura 20. Los datos tomados de la literatura son ajustados mediante el modelo del coeficiente de absorción propuesto en la ecuación (19).

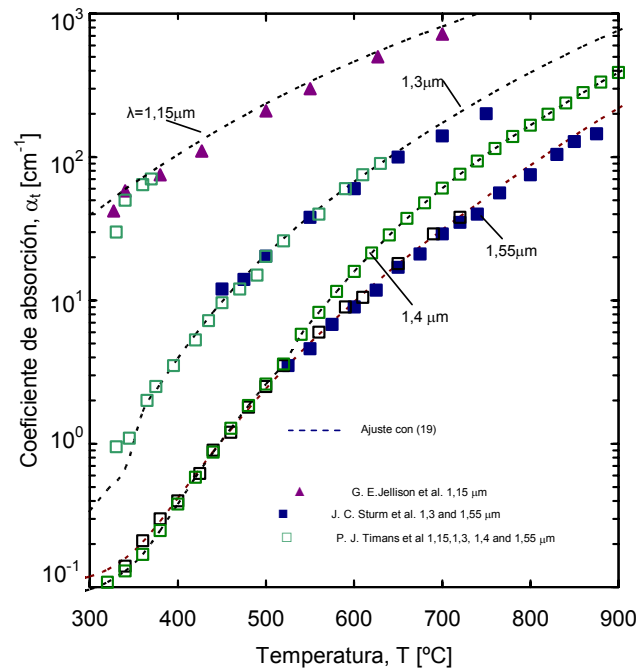


Figura 20. Comparación de los trabajos más relacionados con esta tesis.

En la tabla III se muestra un resumen de los autores resaltando el trabajo realizado y los resultados obtenidos.

Año	Autor	Medida	Rango de medida	Resultado
1958	G.G.Macfarlane et al. [32]	Transmisión	42 K a 1420 K 1 a 1,3 eV	Modelo de $\alpha_{BG}$ mecanismos que intervienen: Absorción banda a banda
1967	T. Sató et al. [28]	Emisión térmica	4 a 15 μm 340 a 1070 K	Modelo $\alpha_T$ para ajustar la emisión con absorción banda a banda, cargas libres y en la red cristalina.
1978	D. K. Schroder et al. [34]	Transmisión	Infrarrojo 2,5 a 20 μm	Variación de $\alpha_T$ con la temperatura
1978	H. A. Weaklien et al. [11]	Transmisión	299 a 516 K Región UV (330-640 nm)	Variación de las propiedades ópticas del c-Si con temperatura
1980	N G Nilsson et al. [35]	Transmisión	400 a 800 °C 1060 nm	Modelo de ajuste de la absorción por cargas libres
1981 /82/83	G. E. Jellison et al. [14-36-37]	Transmisión	1,5 y 4,1 eV 1,7 y 4,7 eV 10 a 970 K 400 a 800 °C 1152 nm	Propiedades ópticas del c-Si con alto dopado Variación de las propiedades ópticas del c-Si, (n y k) Coeficiente de absorción a elevadas temperaturas a una banda fija
1983	J. M. Moison et al. [38]	Transmisión	2 a 2,6 eV 300 a 625 K	Efecto de las cargas libres con la temperatura
1987	R. A. Soref et al. [39]	Transmisión	Infrarrojo 1 a 2 μm	Efecto del dopado en el coeficiente de absorción
1992	J. C. Sturm et al. [14]	Transmisión	400 a 800 °C 1,3 y 1,55 μm	Coeficiente de absorción con temperatura y los mecanismos fundamentales que intervienen
1992	J. M. Essick et al. [16]	Transmisión	300 a 1000 nm	Energía del gap para el c-Si y Ge
1993	P. J. Timans et al. [22]	Emisión con temperatura	1 a 1,6 μm 300 a 800 °C	Nuevo modelo de ajuste $\alpha_T$
1998	G. Chen et al. [40]	Emisión con temperatura	400 a 800 °C	Efecto del fotón con la temperatura

Tabla III. Antecedentes de absorción con temperatura

### 3.3. Experimentos y resultados.

Este apartado trata de los experimentos hechos utilizando el equipo de medida óptica, la medición in-situ de la transmisión, determinación del coeficiente de absorción. Así como los mecanismos que lo conforman. También se explica el modelo empleado para los ajustes de medidas utilizando el espectro de emisión de un LED y se comparan los resultados obtenidos con lo publicado por otros autores.

#### 3.3.1. Medida in-situ de la transmisión óptica del c-Si a alta temperatura.

Para el realizar el experimento se utiliza una oblea tipo p con orientación  $\langle 100 \rangle$  pulida por ambas caras, de 300  $\mu\text{m}$  de grosor con una resistividad de 0,95  $\Omega\text{cm}$ . La temperatura inicial del horno es de 300  $^{\circ}\text{C}$  y la señal detectada sin muestra en el camino óptico es de 3,36 mV. Una vez puesta la muestra en el camino óptico la señal cae a un valor de 1,60 mV. Después la temperatura del horno se incrementa en pasos de 20  $^{\circ}\text{C}$  para medir el valor de la tensión hasta llegar a los 800  $^{\circ}\text{C}$ . En la tabla IV se presentan los datos de intensidad y transmisión para 6 valores diferentes de temperatura.

Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Tensión [V]	Transmisión
300	0,001601358	0,48609067
400	0,00150648	0,45729063
500	0,001132214	0,34368246
600	0,000537871	0,335884669
700	0,000102846	0,031218961
800	3,31683E-06	0,001006822

Tabla IV. Medida de intensidad transformadas en transmisión utilizando la ecuación (2) del apartado (2.1).

#### 3.3.2. Medida in-situ de $\alpha_T$ de c-Si a altas temperaturas.

Conociendo la transmisión en función de la temperatura, se puede conocer el coeficiente de absorción empleando la ecuación completa (22) mostrada en el apartado (3.1.4.). Para esto es necesario conocer el valor de la reflexión del c-Si. Este valor se puede conocer realizando una medida de transmisión utilizando un espectrómetro en el rango de 300 a 1000 nm y un FTIR para el rango de 1 a 10 μm tal y como se muestra en la figura 21.

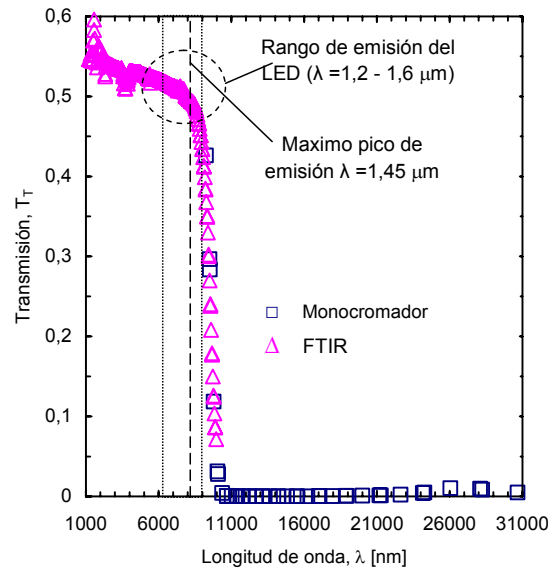


Figura 21. Espectro de transmisión medido con espectrómetro en la región del visible (cuadrados) y un FTIR en la región del infrarrojo (triángulos) para el c-si.

Para calcular el valor de la reflexión en el rango del espectro de emisión del LED (1,2 a 1,6 μm), se parte de la ecuación (21) del apartado (3.1.4.) que define la transmisión en función de la reflexión y del coeficiente de absorción. Si consideramos la región de baja absorción ( $\alpha \approx 0$ ) para c-Si en el rango de 1,2 a 1,6 μm, se simplifica la ecuación quedando [31] [32]:



$$R_T = \frac{1 - T_T}{1 + T_T} \quad (23)$$

Con la ecuación (23) aplicada a los datos de transmisión en el rango del espectro del LED, se obtiene el valor de la reflexión para este rango. En la tabla V se presentan los valores de  $R_T$  para el rango de 1,2 a 1,6 μm obtenidos con la ecuación (24). En el cálculo del coeficiente de absorción utilizaremos el valor promedio de valores calculados ( $R_T = 0,3277$ ).

$\lambda$ [μm]	$T_T$	$R_T$
1,2	0,4928	0,3397
1,3	0,5061	0,3378
1,4	0,5124	0,3223
1,5	0,5147	0,3194
1,6	0,5192	0,3194

Tabla V. Valores de  $R_T$  para el rango de 1,2 a 1,6 μm calculado con la ecuación (23).

En la figura 22 se muestra la curva medida in-situ de transmisión óptica calculada con la ecuación (2) y el coeficiente de absorción calculado con la ecuación (22). Se observa que a medida que aumenta la temperatura la transmisión disminuye y la absorción aumenta.

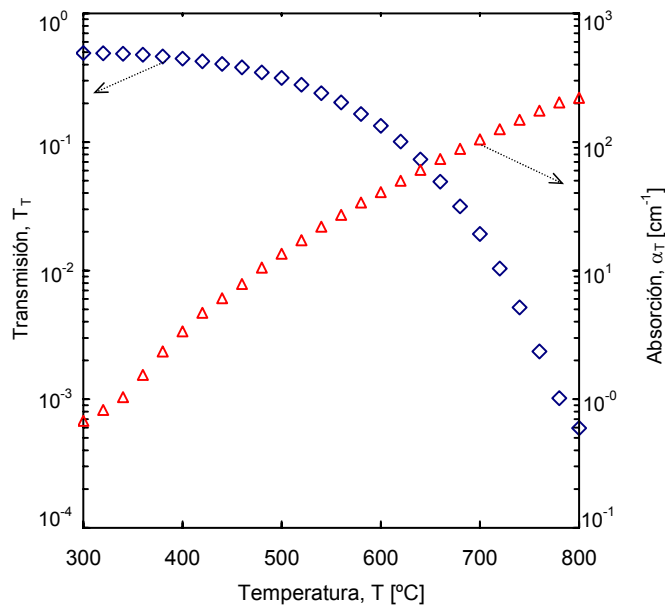


Figura 22. Medida de transmisión in-situ y del coeficiente de absorción del c-Si.

### 3.3.3. Ajuste del $\alpha_T$ medido con el espectro de un LED.

La teoría presentada para el cálculo de  $\alpha_T$  en el apartado (3.1.3) solo sirve para espectros de luz monocromática (láser). En esta tesis se emplea un LED comercial, el cual emite la luz con un espectro de forma gaussiana con un máximo ubicado en (1,42 μm).

En la figura 23 se puede ver la absorción teórica calculada para el c-Si mediante la ecuación (19) para longitudes de onda comprendidas entre 1,2 y 1,6 μm de (rango de emisión del LED), con las datos experimentales obtenidos de  $\alpha_T$  en esta tesis.

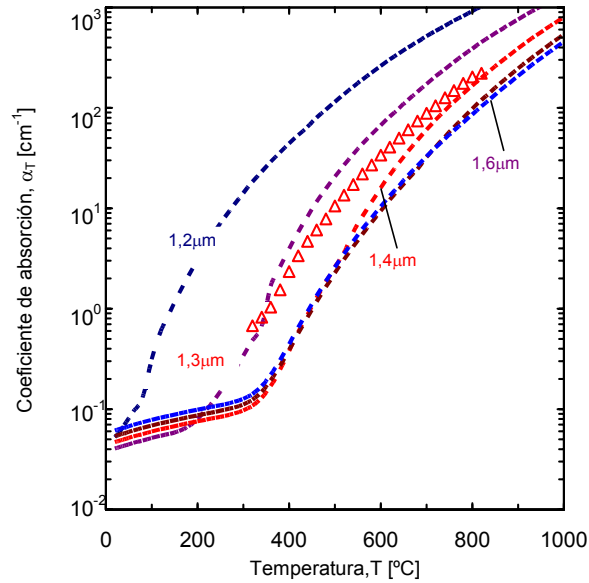


Figura 23. Coeficiente de absorción calculado con la ecuación (20) del apartado (3.1.3.) comparadas con los datos experimentales obtenidos en esta tesis.

Se puede ver claramente que los datos experimentales no ajustan con la teoría para ninguna longitud de onda. Esto requiere que la teoría desarrollada para el coeficiente de absorción medido con una luz monocromática se modifique teniendo en cuenta el espectro de emisión de un LED.

En el apartado (2.2.1) se había hablado sobre las características del LED, y se mostraba en la figura 4 su espectro de emisión real en el rango de 1,2 a 1,6 μm con un máximo en 1,42 μm. Se ha discretizado en pasos de 20 nm, dándole pesos a cada longitud de onda proporcionales a la altura de la señal del espectro. y hemos tomado como 100 % el valor correspondiente a la longitud de onda de 1,42 μm (máximo de emisión). En la discretización se tuvo en cuenta también el espectro del detector, pero la variación es mínima debido a que el rango del espectro del LED coincide con la región plana del espectro del detector. En la

figura 24 se muestra la curva discretizada en pasos de 20 nm. En la tabla VI se presentan los valores y los pesos asignados a cada longitud

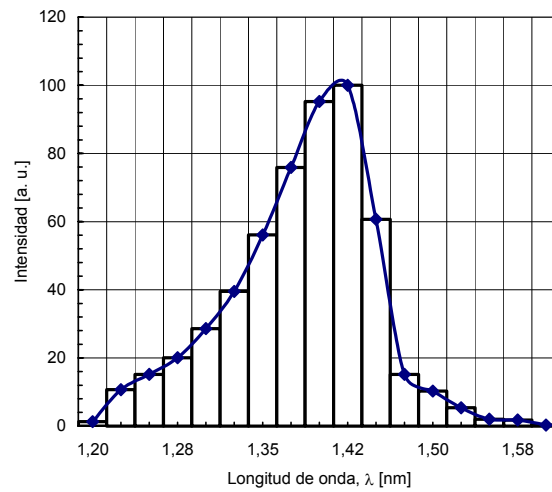


Figura 24. Espectro de emisión del LED- L7850 discretizado.

Landa [nm]	Pesos
1200	0
1220	3,82
1240	6,37
1260	10,48
1280	16,04
1300	25,61
1320	35,80
1340	48,94
1360	59,86
1380	77,97
1400	95,26
1420	100
1440	89,98
1460	57,24
1480	26,29
1500	12,23
1520	4,70
1540	2,62
1560	4,03
1580	1,29
1600	0

Tabla VI. Datos de discretización del espectro de emisión del LED.

El coeficiente de absorción para el LED ( $\alpha_{T(LED)}$ ) será, entonces, la suma ponderada de todos los coeficientes multiplicados por sus correspondientes pesos.  $\alpha_T$  es el coeficiente de absorción calculado mediante la ecuación (19). Entonces la  $\alpha_{T(LED)}$  utilizando el espectro de emisión de un LED se modifica, calculándose con la siguiente relación:

$$\alpha_{T(LED)} = \frac{\sum_{\lambda_L=1,2\mu m}^{1,6\mu m} \alpha_T(\lambda_L) \times P_L(\lambda_L)}{\sum_{\lambda_L=1,2\mu m}^{1,6\mu m} P_L(\lambda_L)} \quad (24)$$

Donde  $\lambda_L$  varia de 1,2 a 1,6 μm (valor máximo y mínimo del espectro del emisión del LED),  $P_L$  es el peso asignado a cada segmento discretizado en la curva del espectro de emisión (ver tabla VI).

En la figura 25 se muestra el coeficiente de absorción del c-Si ajustado mediante la teoría ampliada correspondiente a un LED mediante la ecuación (24) y el ajuste es bueno. También se presentan los mecanismos que lo conforman responsables de la absorción, absorción banda a banda para un LED ( $\alpha_{BG(LED)}$ ) y cargas libres para un LED ( $\alpha_{FC(LED)}$ ).

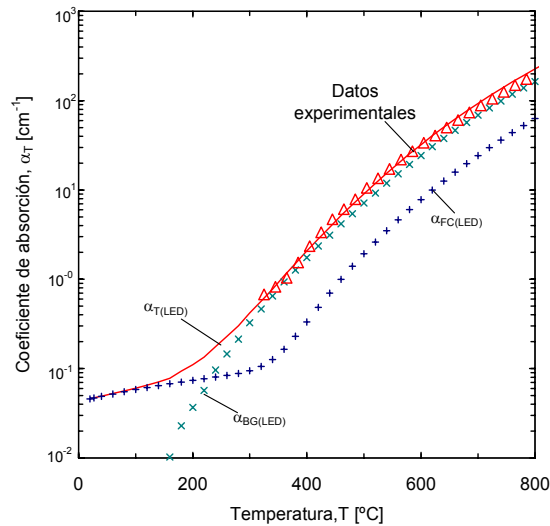


Figura 25. Absorción del c-Si en función de la temperatura a partir de medidas experimentales de transmisión óptica (triángulos) ajustada con la teoría ampliada de la absorción para un LED ( $\alpha_{T(LED)}$ ) ecuación (24). También se muestran los mecanismos que la conforman  $\alpha_{BG(LED)}$  y  $\alpha_{FC(LED)}$

Los puntos se ajustan bien mediante la teoría ampliada de cálculo  $\alpha_{T(LED)}$  (ecuación 25) y se observa que para temperaturas por debajo de los 240 °C el mecanismo que gobierna es el de cargas libres, y para temperaturas superiores a 240 °C el mecanismo que gobierna es el banda a banda. Para cada proceso de absorción  $\alpha_{BG(LED)}$  y  $\alpha_{FC(LED)}$  se puede conocer el mecanismo que domina en todo el rango de la medida de transmisión óptica con temperatura. En la figura 26 (a) se muestra el  $\alpha_{BG(LED)}$  y los 4 mecanismos de absorción que lo conforman, también se puede ver la curva experimental del coeficiente de absorción ajustada con la ecuación (24). Se obtiene que el mecanismo principal que gobierna en todo el rango de medida es el correspondiente a energía relacionada con la absorción óptica transversal ( $\theta_2 = 670$  K).

En la figura 26 (b) se muestra el  $\alpha_{FC(LED)}$  y los mecanismos que lo conforman. El mecanismo que domina en todo el rango de medida es el relacionado a la sección de captura de los electrones.

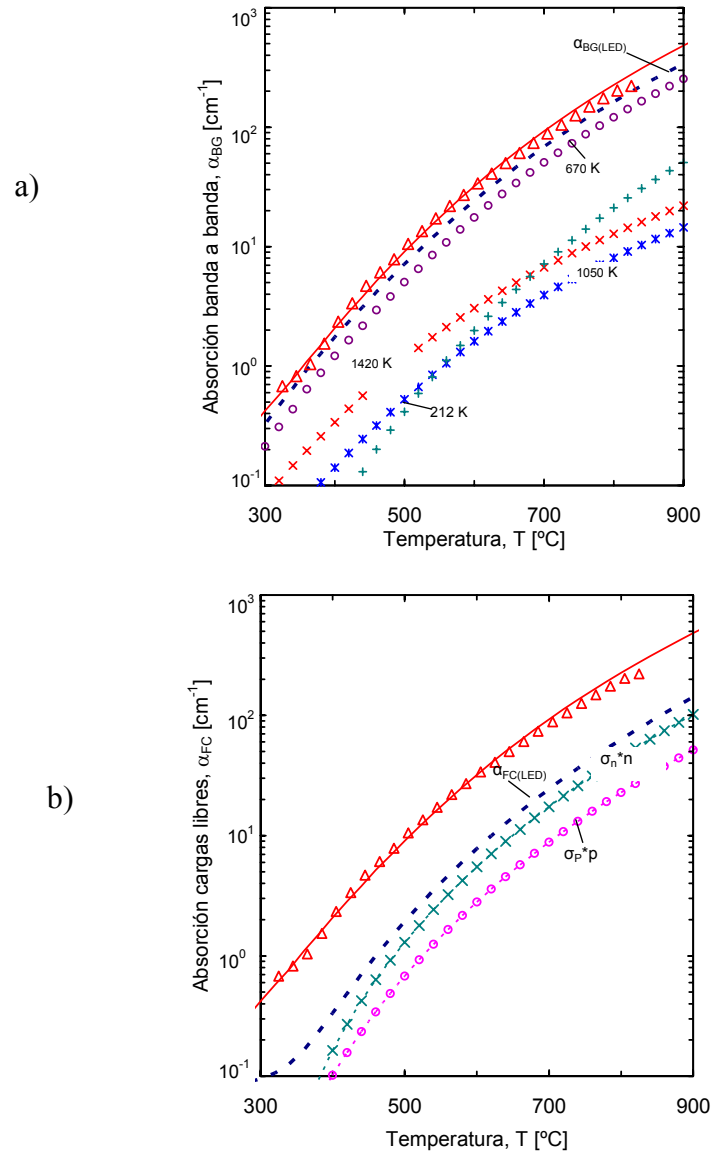


Figura 26. Mecanismos fundamentales que interviene en la absorción banda a banda (a) y absorción por cargas libres (b), ajustada con la ecuación (24).

Ahora se compara la teoría de ajuste modificada para un espectro de un LED con la teoría de ajuste para una luz monocromática. En la figura 27 se puede ver la comparación de los datos experimentales del coeficiente de absorción ajustados con (24) y comparados con los  $\alpha_T$  teórica calculada con la ecuación (19). En el rango de emisión del LED (1,2 a 1,6 μm)

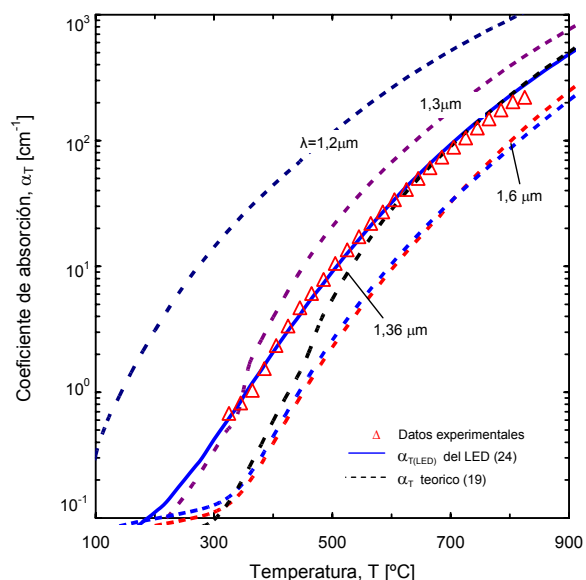


Figura 27. Coeficiente de absorción del c-Si medido experimente (triángulos) ajustados con (24). Comparados con  $\alpha_T$  teóricos calculado con la ecuación (19).

Se observa que para temperaturas mayores a los 620 °C el comportamiento de los datos se ajustan a la curva calculada teóricamente mediante la ecuación (20) para una longitud de onda de 1,36 μm. Mientras que para temperaturas por debajo de los 620 °C la curva de 1,36 μm no se ajusta a la experimental, presentando una desviación. Esto es a causa de las contribuciones de las longitudes de ondas cercanas a 1,2 μm del espectro del LED.



3.3.4. comparación del resultado obtenido con otros autores.

Los resultados obtenidos en esta tesis se comparan en la figura 28 con los datos de otros investigadores que utilizaron para hacer sus medidas láseres con longitudes de onda de 1,15 μm, 1,3 μm, 1,4 μm y 1,55 μm. P. J Timans et al. [22] presentan un repaso de los resultados obtenidos por otros autores a estas longitudes de onda, ampliando el rango de medida hasta los 300 °C.

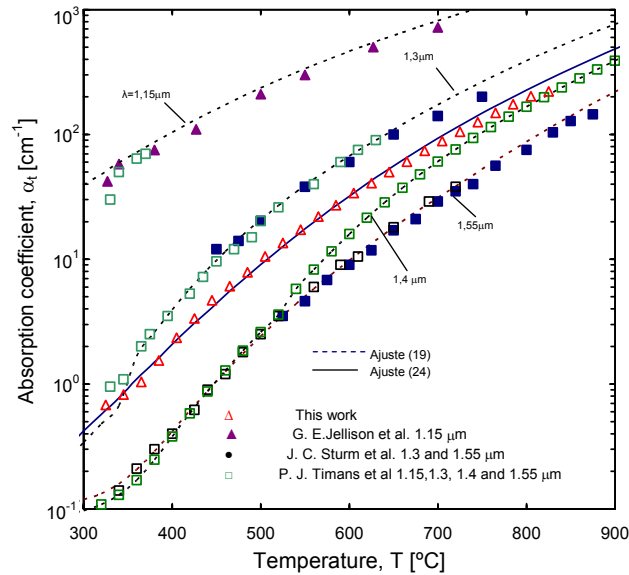


Figura 28. Coeficiente de absorción en función de la temperatura ajustados con la ecuación (24) comparados con los dato publicado por P. J Timans et al. [22].

Los resultados obtenidos en esta tesis son coherentes con los publicados por otros autores, en los que emplearon para sus medidas tecnología de alto costo (láser) y validan el trabajo hecho en esta tesis en el qué se empleo tecnología de bajo coste (LED) para obtener los resultados.

Para conocer la transmisión teórica y ajustar los datos medidos experimentalmente la ecuación que se puede usar es la siguiente, basada en la ecuación (21)

$$T_{T(LED)} = \frac{(1 - R_T)^2 \exp(-\alpha_{T(LED)} \times d)}{1 - R_T^2 \exp(-2\alpha_{T(LED)} \times d)} \quad (25)$$

Donde  $d$  es el grosor,  $\alpha_{T(LED)}$  coeficiente de absorción calculado para el espectro de un LED, utilizando la ecuación (24) y  $R_T$  es la reflexión.

J. C Sturm et al. [31] presentan medidas de transmisión óptica normalizada hechas con láser para longitudes de onda de 1,3 y 1,55 μm utilizando oblea tipo p de 500 μm de grosor. En la figura 29 se comparan los datos de transmisión presentados por Sturm ajustados mediante la ecuación (21) con los obtenidos en esta tesis usando el LED y ajustados mediante la ecuación (25).

Se observa que los datos medidos en esta tesis se corresponden con los publicados en dicho trabajo. En los que empleó para las medidas de transmisión óptica tecnología de alto costo (láser). En esta tesis se ha conseguido implementar una nueva forma de realizar medidas de transmisión óptica usando tecnología de bajo coste.

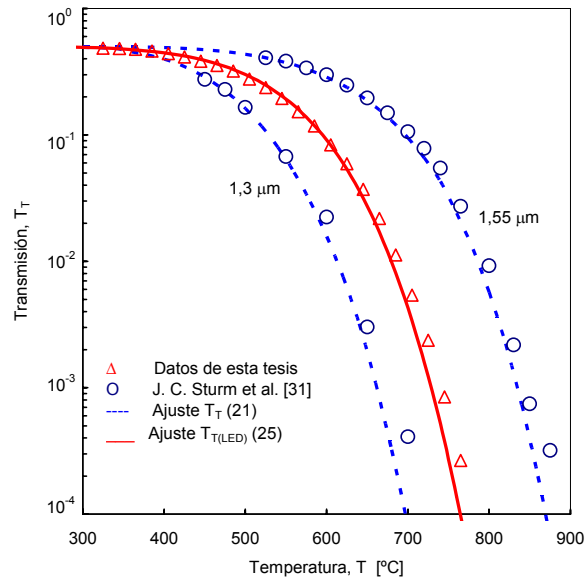


Figura 29. Comparación de los datos experimentales de esta tesis (triángulos) ajustados con (25) comparados con los publicados por los datos J. C. Sturm [31] ajustados con la ecuación (20).

## Capítulo 4

### **Cristalización de capas de a-SiC<sub>x</sub>:H sobre c-Si a altas temperaturas.**

Este capítulo explica los procesos de fabricación y cristalización de las capas de a-SiC<sub>x</sub>:H. También se hace un repaso de la bibliografía resaltando tipo de material amorfo utilizado, proceso empleado para la fabricación, cristalización y resultados obtenidos. Se presentan resultados que confirman la cristalización de las capas de a-SiC<sub>x</sub>:H empleando diferentes métodos de medida óptica, ex-situ in-situ.

#### **4.1. Antecedentes.**

En este apartado se hace un repaso de los trabajos en los que se cristalizan capas amorfas (polisilicio, germanio, carbono de silicio amorfo intrínseco o dopado con fósforo). Se detalla el proceso empleado para su fabricación y el método utilizado para la recristalización de las capas, así como la temperatura utilizada.

En 1985 K. Sasaki et al. [41] publican un trabajo en el que utilizan capas de carbono de silicio hidrogenado sobre c-Si como emisores para la fabricación de transistores bipolares de heterounión. Las capas son depositadas mediante la técnica de PECVD a una temperatura 450 °C argumentando que la capa a dicha temperatura la capa resulta ser semicristalina.

En 1987 R. Iverson et al. [42] presentan un trabajo sobre la recristalización de capas amorfas de polisilicio sobre SiO<sub>2</sub> y los parámetros de cristalización y su dependencia con la temperatura. Las capas son depositadas mediante la técnica de LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) y son luego cristalizadas mediante SPC (Solid Phase Crystallization) durante largo tiempo (72

hrs) a diferentes temperaturas (580 a 640 °C) consiguiendo un tamaño de grano uniforme entre 1 y 2  $\mu\text{m}$ .

En 1988 T. Suggi et al. [43] publican un trabajo en el que fabrican transistores bipolares utilizando capas de carbono de silicio amorfo dopadas con fósforo, depositadas mediante LPCVD a una temperatura de 1000 °K con la intención de tener una capa recristalizada sobre sustrato de c-Si.

En 1989 G. Liu et al. [44] publican un trabajo en que cristalizan capas de carbono de silicio amorfo hidrogenado utilizando RTA a baja temperatura (500 °C). Introdúcen metal en áreas concretas y consiguen en menos tiempo cristalización en las áreas seleccionadas. Las capas son depositadas mediante PECVD a 250 °C.

En 1989 H. Matsuura et al. [45] presentan un trabajo sobre propiedades de las capas a-Si:H/c-Si depositadas sobre sustratos de c-Si, aplicadas a la fabricación de transistores. Presentan el diagrama de bandas de la estructura amorfo/cristalino resaltando que la diferencia de gap entre el c-Si y la a-Si:H se ve reflejada en la banda de valencia.

En 1989 H. Matsumura et al. [46] publican un trabajo donde usan capas de carbono de silicio hidrogenado depositado por CVD a una temperatura de 300 °C. Las medidas son hechas mediante excitación térmica de la muestra dentro del equipo de CVD. Caracterizan las muestras eléctricamente y ópticamente, a través del espectro de absorción de la capa.

En 1995 A. Kohno et al. [47] reportan un método de recocido utilizando un láser en combinación con plasma remoto CVD a baja temperatura de proceso (<300 °C) para la fabricación de transistores de capa delgadas de polisilicio (poly-Si TFTs). Obtienen resultados de cristalización considerables.

En 1996 R. B. Bergmann et al. [18] reportan un trabajo en el que utilizan cristalización en fase sólida (SPC) en un horno convencional de difusiones a 627°C. Las capas iniciales son de carbono de silicio amorfo depositadas sobre substrato de vidrio utilizando la técnica low pressure chemical vapour deposition (LPCVD) a 450°C.

En 1997 C. Kuo et al. [49] publican un trabajo en el que caracterizan mediante elipsometría capas de a-Si de 100 nm depositadas por LPCVD. Las capas son

recocidas utilizando un láser de excímero (ELA). El tiempo del pulso emitido para el recocido es de 50 ns con una potencia de  $641 \text{ mJ/cm}^2$ .

EN 1999 A. Orpella et tal. [49] publican un trabajo de capas dopadas in-situ de carbono de silicio amorfo hidrogenado como emisores para la fabricación de transistores bipolares de heterounión. Las capas son depositadas mediante PECVD a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura durante 10 min. El recocido aplica SPC a una temperatura de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 min para una capa de 50 nm.

En 1999 L. F. Marsal et al [50] publican un trabajo en donde analizan los mecanismos de conducción en diodos amorfo cristalino en los cuales el emisor es de carbono de silicio amorfo hidrogenado en función del recocido utilizando tres diferentes dopados de base. Las capas son depositadas usando la técnica de PECVD. Las capas son recocidas a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 60 minutos mediante SPC.

En 1999 K. Pangal et al. [51] presentan un trabajo en el que cristalizan capas de carbono de silicio hidrogenadas sobre substrato de vidrio depositadas con PECVD a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las muestras fueron recocidas en un horno convencional a



600 °C utilizando el método de cristalización en fase sólida (SPC) durante un tiempo de 3 a 20 horas.

En 2000 M. Hatano et al. [52] publican un trabajo en el que emplean capas de a-Si de 50 nm de grosor depositadas sobre substrato de vidrio depositadas con un equipo de LPCVD a 550 °C. Utilizan para la recristalización la técnica de laser de excímero (ELA). El pulso emitido por el láser tiene una longitud de onda de 258 nm durante 25 ns.

En 2003 C. Fan et al. [53] publican una nueva técnica para recocer capas en dos pasos a baja temperatura y emplearlas en la fabricación de Poly-Si-TFTs. Llamada novel two-step annealing (NTSA) la técnica propuesta mezcla dos procesos. En la primera etapa se deposita una capa amorfa y se crean semillas cristalinas, luego se recuece en un horno convencional a baja temperatura durante 6h a 600 °C. Esta técnica de recocido es comparada con la técnica de SPC y ELA. Concluyen que el NTSA es una técnica que permite conseguir un recocido con un tamaño de grano uniforme, parecido al que se obtiene con la técnica SPC.

En el 2005 P. Hashemi et al. [54] publican un artículo en el que caracterizan el estrés inducido en la capa de silicio amorfo depositada a baja temperatura sobre un sustrato de vidrio flexible. Empleando la técnica de transmisión de microscopía de electrón (TEM) y espectroscopia Raman. En su proceso utilizan la cristalización en fase sólida para recristalizar la capa a 310 °C de temperatura. Previamente al depósito de la capa de silicio amorfo se deposita una delgada capa de níquel que permite inducir estrés en la capa amorfa por la alta conducción del metal.

En el 2005 F. Kail et al. [55] publican un estudio sobre la evolución de la estructura de capas de silicio amorfo hidrogenado intrínseco y dopado, combinando la técnica de elipsometría (IE) in-situ en la región UV con medidas de espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS). Las capas son depositadas por PECVD a una temperatura de 230 °C y cristalizadas a una temperatura de (700 °C).

En 2005 J. D. Hwang et al. [56] publicaron un trabajo en el que propone un nuevo método de recocido combinando RTA y recocido en hornos convencionales a 550 °C (no excediendo el límite de temperatura que soporta el sustrato de de vidrio durante 10 minutos, luego en un horno convencional en

flujo de  $\text{N}_2$  a 500 °C tiempos de recocido (5-10-15 y 20 horas). Concluyen que la técnica de recocido de capa amorfa MIC (metal induced crystallization) es mejorada mediante NTSA reduciendo el tiempo de recocido. La combinación de RTP con CFA permite reducir el tiempo de cristalización de la capa.

En 2005 B. García et al. [57] publican un trabajo sobre las diferencias en el recocido de capas a-SiC y a-Si:H utilizando para el recocido la técnica de (ELA). Las capas de 50 nm son depositadas sobre vidrio mediante PECVD, a una temperatura de 225 °C.

En 2004 S. Hazra et al. [58] publican un trabajo en el que estudian la deformación de cristales de capas de a-SiC:H mediante medidas de elipsometría. Las capas son depositadas usando PECVD a 450 °C y observan la orientación en los primeros nanómetros de la capa al afirmar que la capa depositada no es totalmente cristalina. Ajustan las curvas con el modelo de Lorentz.

En 2006 Yeu-Long Jiang et al. [59] publican un trabajo en el que utiliza una nueva técnica de recocido modificando el tratamiento rápido térmico (RTA) por mediante tratamiento rápido de energía (RETA). Las capas utilizadas son de a-

Si:H de 500 nm de grosor depositadas sobre vidrio mediante PECVD a diferentes temperaturas del plato (100 a 250 °C).

En la tabla X se muestra un resumen de los autores que más relación tienen con el trabajo realizado en esta tesis.

Año	Autor	Método empleado	Material	Temperatura de trabajo
1995	K. Kasaki et al. [41]	PECVD	a-Si:H/c-Si	450 °C
1987	R. Iverson et al. [42]	LPCVD SPC	a-Si/c-Si	580 a 640 °C
1988	T. Suggi et al. [43]	LPCVD	a-SiC:P/c-Si	1000 °K
1989	G. Liu et al. [44]	PECVD RPT	a-SiC:H/c-Si	250 °C 500 °C
1989	H. Matsuura et al. [45]	PECVD	a-SiC:H/c-Si	< 100 °C
1989	H. Matsumura et al. [46]	CVD	a-Si:H	1000 a 2000 °C
1995	A. Kohno et al. [47]	CVD Excimer láser	Poly-Si TFTs	300 °C
1996	R. B. Bergmann et al. [18]	PECVD SPC	a-Si/glass	627 °C
1997	C. Hong et al. [48]	LPCVD Láser (ELA)	a-Si	
1999	A. Orpella et al. [49]	PECVD SPC	a-SiC:H	400 °C 500 °C
1999	L. F. Marsal et al. [50]	PECVD SPC	a-SiC:H	400 °C 500 °C
1999	K. Pangal et al. [51]	PECVD SPC	a-SiC:H/glass	350 °C 600 °C
2000	M. Hatano et al. [52]	LPCVD Excimer Láser	a-Si	550 °C
2003	C. Ling et al. [53]	PECVD NTSA	Poly-Si TFTs	600 °C
2005	P. Hashemi et al. [54]	PECVD SPC	a-Si	310 °C
2005	F. Kail et al. [55]	PECVD	a-SiC:H a-SiC:H:P	230 °C
2005	J. Dar et al. [56]	PECVD RTA+CFA (annealing on two step)	a-SiC	550 °C
2005	B. García et al. [57]	PECVD Excimer láser (ELA)	a-SiC a-Si:H	225 °C ELA
2004	S. Harza et al. [58]	PECVD	a-SiC:H	450 °C
2006	Yeu-long et al. [59]	PECVD RTA	a-Si:H	100 a 250 °C

Tabla VII. Resumen de las publicaciones que más relación tienen con esta tesis en el tema de cristalización de capas amorfas.

## 4.1. Fabricación de a-SiC<sub>x</sub>:H/c-Si

### 4.1.1. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD).

Esta técnica permite depositar capas finas de material amorfo sobre un sustrato mediante gases precursores introducidos dentro de una cámara cerrada (reactor). Se emplean en la fabricación de capas anti-reflejantes, capas pasivantes y emisores [60].

En la figura 30 se puede ver el esquema del equipo de PECVD utilizado para el depósito de las capas.

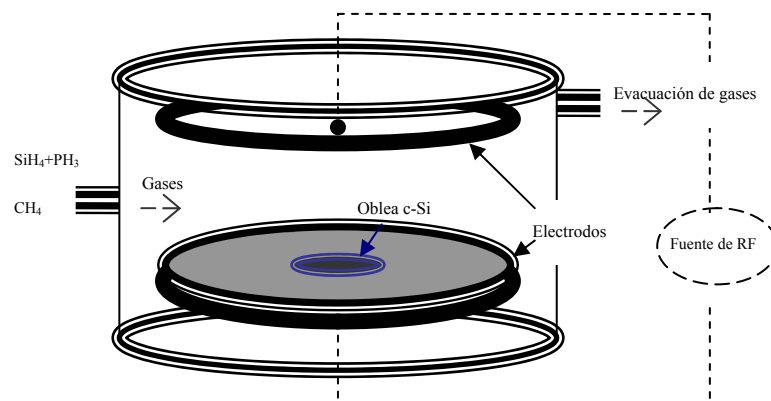


Figura 30. Esquema del equipo de PECVD, utilizado para el depósito de las capas a-SiC<sub>x</sub>: H.

El equipo utilizado para el depósito de a-SiC<sub>x</sub>:H posee dos electrodos paralelos de los cuales el electrodo inferior es utilizado como soporte para colocar el substrato (obleas de c-Si, vidrio, etc). Cuando se aplica una potencia eléctrica de radiofrecuencia (RF) se crea un campo eléctrico oscilante que acelera las moléculas de los gases introducidos en la cámara. Las moléculas se excitan, o descomponen en radicales neutros y forman un plasma. Los radicales neutros se mueven por difusión hasta las obleas depositándose en forma isotrópica. Los productos resultantes de la descomposición no depositados en el substrato son continuamente evacuados por un equipo de vacío [61] [62] [63]. En el equipo de PECVD se puede variar independientemente, la concentración de gases, la presión y la potencia eléctrica.

Para obtener diferentes composiciones de capas, en la deposición se pueden variar las combinaciones de los gases. En el depósito de capas de a-SiC<sub>x</sub>:H intrínseco se utiliza silano (SiH<sub>4</sub>) y metano (CH<sub>4</sub>) y para los depósitos de capas de silicio-carbono amorfo dopado con fósforo se utiliza una mezcla de silano y fosfina diluida al 5% (SiH<sub>4</sub> + PH<sub>3</sub>) más metano (CH<sub>4</sub>). Los flujos de los gases pueden variar de 0 hasta 100 sccm para el CH<sub>4</sub> y hasta 200 sccm para SiH<sub>4</sub> [64] [65] [66]. La presión de base de la cámara es de 6 mTorr y cuando los gases están dentro de la cámara hay que ajustar la presión a las condiciones

preestablecidas para el depósito. Para las capas de a-SiC<sub>x</sub>:H intrínsecas y dopadas con fósforo utilizadas en el desarrollo de esta tesis la presión de depósito es de 375 mTorr [67]. La temperatura puede variar entre 0 a 400 °C, la potencia entre 0 a 300 W. En la tabla VIII se presentan las condiciones iniciales empleadas como punto de partida en esta tesis para fabricar capas de a-SiC<sub>x</sub>:H utilizadas por A. Orpella et al. [61] para fabricar capas de 50 nm de grosor. Además se presenta la relación de flujo ( $\Delta\emptyset$ ) de los gases.

Presión	T	Potencia RF	Gases (Capa intrínseca)				Gases (Capa dopada)			
			SiH <sub>4</sub>	$\Delta\emptyset$	CH <sub>4</sub>	$\Delta\emptyset$	SiH <sub>4</sub> + PH <sub>3</sub>	$\Delta\emptyset$	CH <sub>4</sub>	$\Delta\emptyset$
300 mT	400 °C	31 mW/cm <sup>2</sup>	40 sccm	1,33	30sccm	1	20 sccm	1,33	15 sccm	1

Tabla VIII. Valores iniciales utilizados como punto de partida de esta tesis para fabricar las capas de a-SiC<sub>x</sub>:H intrínseco y dopado con fósforo de 50 nm.  $\Delta\emptyset$  es la relación del flujo de los gases.

Las condiciones de la tabla VIII presentaban problemas para capas con grosores mayores que 100 nm, las cuales se despegaban una vez se sometían a un cambio de temperatura. El origen es la diferencia del coeficiente de expansión entre la capa amorfa y el sustrato de c-Si, esta diferencia produce estrés en la capa [68] [69].

En la tabla IX se pueden ver las condiciones finales de depósito empleadas para la fabricación de las capas utilizadas en esta tesis. Además se presenta la relación de flujo ( $\Delta\emptyset$ ) de los gases.

Presión	T	Potencia	Gases (Capa Intrínseca)				Gases (Capa Dopada)			
			SiH <sub>4</sub>	$\Delta\emptyset$	CH <sub>4</sub>	$\Delta\emptyset$	SiH <sub>4</sub> + PH <sub>3</sub>	$\Delta\emptyset$	CH <sub>4</sub>	$\Delta\emptyset$
375 mT	400 °C	62 mW/cm <sup>2</sup>	20 sccm	0,8	22,8 sccm	1	25 sccm	0,8	20 sccm	1

Tabla IX. Condiciones finales de depósito de capas gruesas (300 nm) de a-SiC<sub>x</sub>:H intrínseco y dopado con fósforo.  $\Delta\emptyset$  es la relación del flujo de los gases.

En la figura 31 se presenta la foto hecha con SEM de una capa de 300nm de grosor.

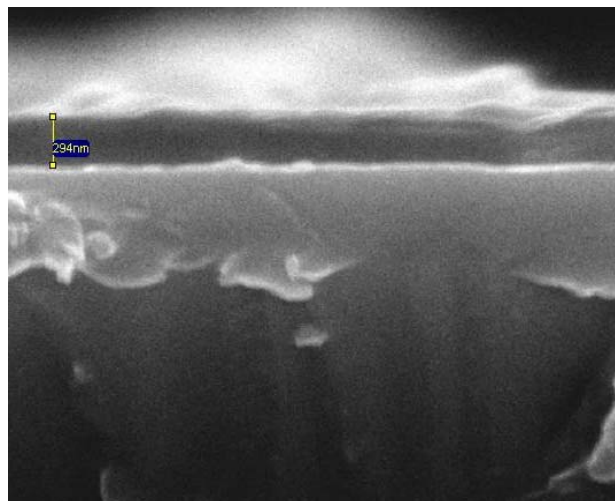


Figura 31. Foto hecha con SEM de una capa depositada de 300 nm.



Los tiempos de depósito de las capas dependen de la potencia de RF. El flujo de SiH<sub>4</sub> utilizado para el depósito de las capas a-SiC<sub>x</sub>:H intrínsecas es mayor que el utilizado en las capas dopadas con fósforo. La disociación del silano mezclado con fósforo en el equipo de plasma es más efectiva, ocasionando que la capa crezca en menos tiempo (8 nm/min) que en el caso intrínseco (6,5 nm/min). Por este motivo se aumenta el flujo de SiH<sub>4</sub> para compensar la diferencia de silano en las capas [70] [71].

#### 4.2.2. Cristalización de las capas a-SiC<sub>x</sub>:H

Las capas amorfas depositadas mediante PECVD presentan imperfecciones en la red cristalina que las diferencian de las estructuras cristalinas, haciéndolas muy resistivas. Esto es debido entre otras a las siguientes razones:

- La distancia interatómica no es constante formándose estados adicionales extendidos en la banda de valencia y de conducción dentro de la banda prohibida [69].
- Existen defectos en la red de la capa de silicio amorfo, enlaces no saturados (*dangling bonds*) y estados profundos dentro de la banda prohibida introducida por impurezas que contenga el material antes del depósito [70].

- Los átomos de hidrógenos se enlazan con el silicio formando silicio hidrogenado (Si:H) saturando enlaces rotos. Las capas amorfas depositadas mediante PECVD contienen gran cantidad de hidrogeno, presentando una estructura hidrogenada (a-SiC<sub>x</sub>:H) [71].

Como consecuencia, estas imperfecciones disminuyen la movilidad y aumenta la resistividad. Las impurezas de fósforo no están activas y se colocan en posiciones de defectos. Es necesario un paso térmico para poder eliminar estos defectos, hacer una reestructuración desde la red cristalina del material y de esta forma disminuir la alta resistividad y aumentar la movilidad de los portadores. [72] [73] [74]. Para el desarrollo de esta tesis utilizaremos el método de cristalización en fase sólida (SPC) para la cristalización de la capas amorfas [75] [76], la cual está conformada por inicio de proceso, rampa de subida, etapa de liberación de hidrógeno, rampa de subida y etapa de cristalización. En la figura 32 se muestra el perfil de temperatura con sus etapas, utilizado en el recocido de la capa de a-SiC<sub>x</sub>:H

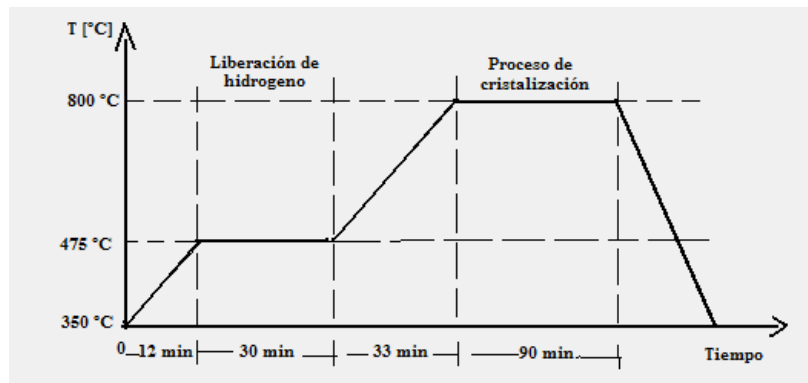


Figura 32. Perfil utilizado para el proceso de recocido a altas temperaturas con la técnica SPC de capas de a-SiC<sub>x</sub>:H/c-Si de 300 nm de grosor.

El tiempo total empleado en el proceso de SPC es de 170 min un tiempo largo en comparación a la técnica de RTA [76] [77] o láser de excímero (ELA) [78].

El proceso se inicia con la introducción de las muestras a 350 °C. Esta temperatura está por debajo de la temperatura de depósito (400 °C) a continuación se realiza una rampa de subida de 10° por minuto hasta llegar a la etapa de liberación de hidrógeno a 475 °C, manteniéndose a esta temperatura durante 40 minutos. La razón de hacer el inicio del proceso de esta forma es conseguir una paulatina activación de los átomos de hidrógeno, o sea, su separación con el silicio moviéndose por la capa amorfa hasta la superficie de forma suave [79] [80]. [81]. En la figura 33 se presenta fotos hechas con SEM de la capas a-SiC<sub>x</sub>:H después de la etapa de liberación de hidrogeno (a) explotada y (b) sin explotar.

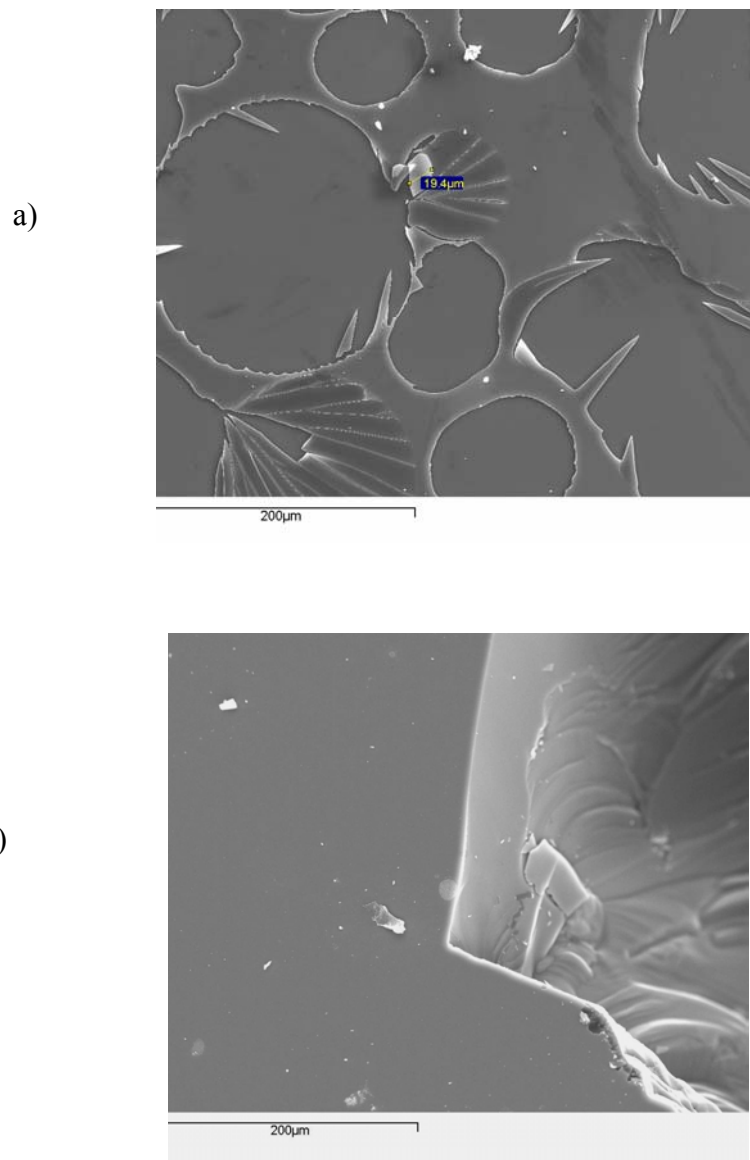


Figura 33. Foto de SEM de capas después de la liberación de hidrogeno, (a) explotada y (b) sin explotar.

La etapa siguiente luego de la liberación del hidrogeno es subir la temperatura del horno hasta la etapa de cristalización (800 °C) con una rampa de subida de 10° por minuto. La etapa tiene un período de duración de 90 minutos para una capa de a-SiC<sub>x</sub>:H intrínseca y para una dopada con fósforo de 300 nm de grosor.

### **4.3. Experimentos y resultados.**

#### **“Confirmación de la cristalización de capas a-SiC<sub>x</sub>:H”.**

##### 4.3.1. Medidas con Fourier Transformed Infrared.

Las capas de a-SiC<sub>x</sub>:H después de ser depositadas por PECVD, contienen gran cantidad de hidrógeno, que debe ser liberado para evitar problemas de agrietamiento o estrés, cuando se realiza el recocido de la capa amorfa [82] [83] [84]. Con medidas de Fourier Transformed Infrared (FTIR) se pueden detectar las bandas de vibración relacionadas con los enlaces de monóhidridos (Si-H) en la banda de 2100  $\text{cm}^{-1}$  y políhidridos (Si-H<sub>2</sub>) en la banda de 2016  $\text{cm}^{-1}$  [85] [86] [87]. En la figura 34 se puede ver el pico correspondiente a los enlaces de Si-H y Si-H<sub>2</sub> de la capas a-SiC<sub>x</sub>:H intrínseca y dopada con fósforo.

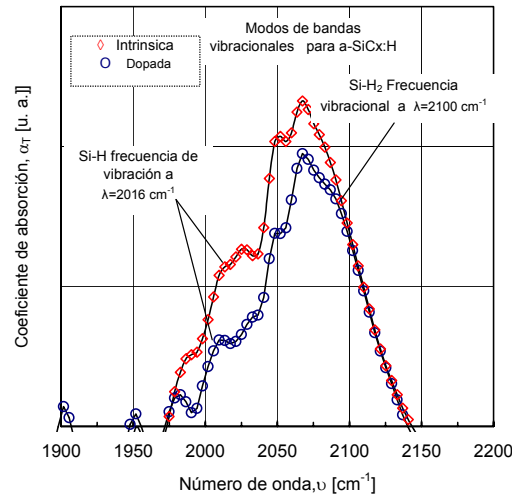


Figura 34. Coeficiente de absorción de las bandas vibracionales relacionadas con los enlaces de Si-H y Si-H<sub>2</sub> en la frecuencia de 2016 y 2100  $\text{cm}^{-1}$  para capas de a-SiC<sub>x</sub>:H intrínseca y dopada con fósforo [86] [87]

Con medidas de transmisión en el rango de 2000 a 2100  $\text{cm}^{-1}$  con el FTIR se puede confirmar la liberación de H<sub>2</sub> midiendo (ex-situ) antes y después del paso térmico el pico relacionado con el enlace de silicio-hidrógeno (Si-H). En la figura 35 se puede ver la confirmación de la liberación del H<sub>2</sub> con la disminución del pico relacionado con el enlace Si-H a causa del paso térmico. El sustrato de c-Si también se muestra como referencia.

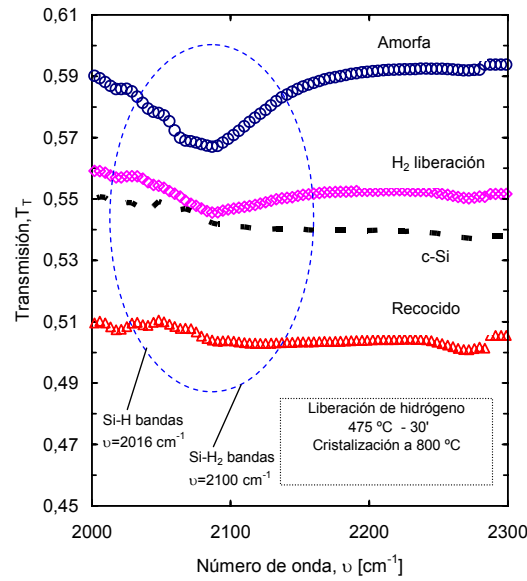


Figura 35. Medida de transmisión hecha con FTIR en donde se hace seguimiento de la liberación de hidrógeno después del paso del paso térmico.

#### 4.3.2. Investigación de la formación de nano-cristales de silicio con el recocido en estructuras de SiCx/c-Si.

A partir de medidas de FTIR de transmisión y/o de reflexión en el rango del infrarrojo se puede extraer información relacionada con las propiedades ópticas de la capa, permitiendo conocer los cambios que sufre antes y después del proceso de recocido [88]. El programa NKD permite ajustar estas curvas de

transmisión óptica utilizando el modelo de osciladores de Lorentz y extraer valores del índice de refracción y el coeficiente de extinción,

En la figura 36 se puede ver medidas hechas con FTIR en el rango de 1000 a 10000 cm<sup>-1</sup> (1 a 10 μm) de transmisión (a) y reflexión (b) de capas a-SiC<sub>x</sub>:H sobre c-Si depositadas con las condiciones de la tabla VIII, antes y después del recocido, ajustadas con el programa NKD empleando el modelo de oscilador de Lorentz.

Las capas de a-SiC<sub>x</sub>:H en estado amorfo presentan similar comportamiento tanto en la medidas de transmisión como en la medida de reflexión, indicando que ambas capas tienen iguales características (Grosor, composición, propiedades ópticas, etc.) [89] [90].

Después del recocido las propiedades de la capa cambian, pero la presencia de impurezas de fósforo ocasiona un fuerte cambio en las propiedades ópticas de la capa dopada. Este cambio se refleja tanto en la medida de transmisión como en la de reflexión.



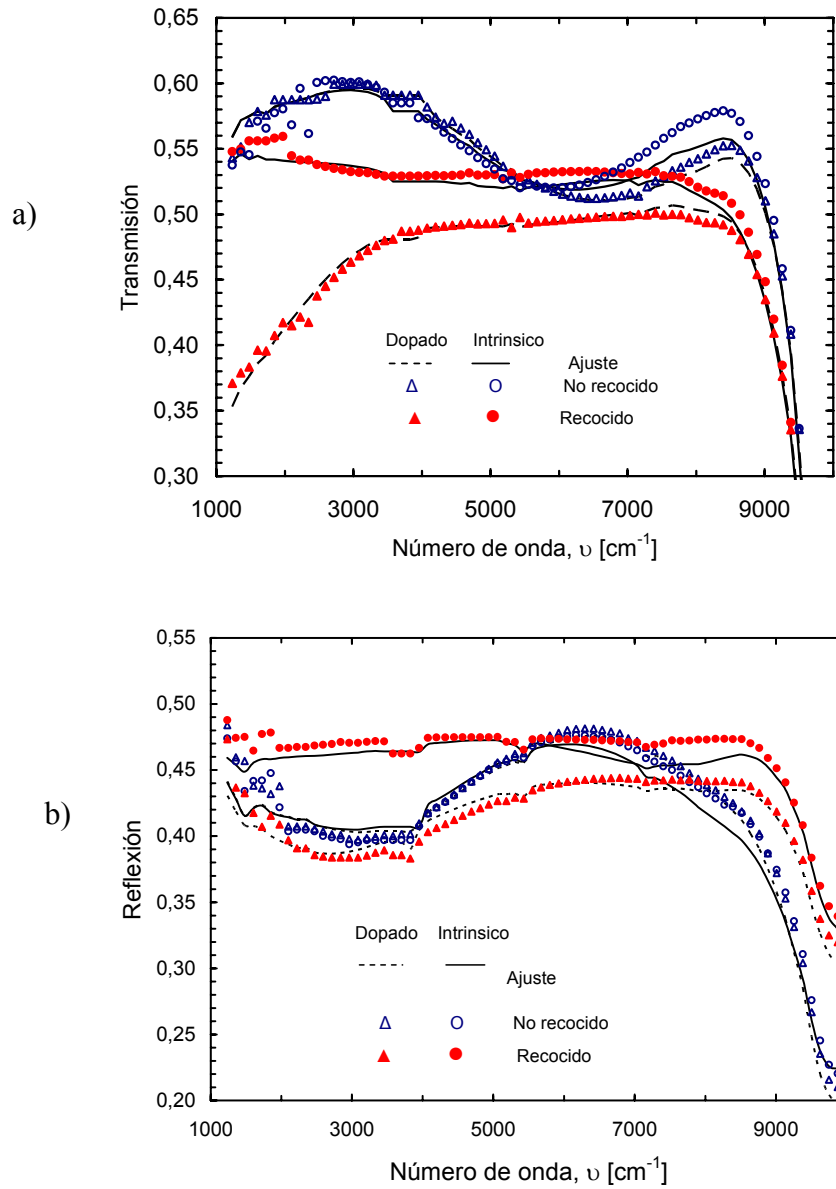


Figura 36. Medidas de transmisión (a) y reflexión (b) hechas en FTIR de capas a-SiC<sub>x</sub>:H intrínsecas (círculos) y dopada con fósforo (triángulos) antes (símbolos vacíos) y después (símbolos rellenos) del recocido ajustados con el modelo de Lorentz.

El aumento de la absorción después del recocido en la capa dopada en el rango del infrarrojo es debido a las impurezas de fósforo que cambian la condición intrínseca de la muestra. Para medidas en rangos mayores a las 2 μm el mecanismo de cargas libres domina en el proceso de absorción [33] [91]. Este efecto es confirmado con la medida del FTIR cuando la transmisión disminuye para la capa dopada respecto a la intrínseca, en el rango de 1000 a 4000 cm<sup>-1</sup> (2,5 a 3,33 μm). Este cambio se puede ver mejor si se analiza el coeficiente de extinción ( $k_e$ ) y el índice de refracción ( $n_e$ ) extraídos del espectro transmisión y reflexión medido con FTIR.

Las curvas han sido ajustadas aplicando el modelo de oscilador de Lorentz, utilizando el programa NKD permitiendo extraer el valor del coeficiente de extinción ( $k_e$ ) y el índice de refracción ( $n_e$ ) [92] [93].

En la figura 37 se pueden ver las curvas de las capas de a-SiC<sub>x</sub>:H antes y después del recocido del índice de absorción y del coeficiente de extinción, para un rango de medida entre 1000 y 10000 cm<sup>-1</sup>.

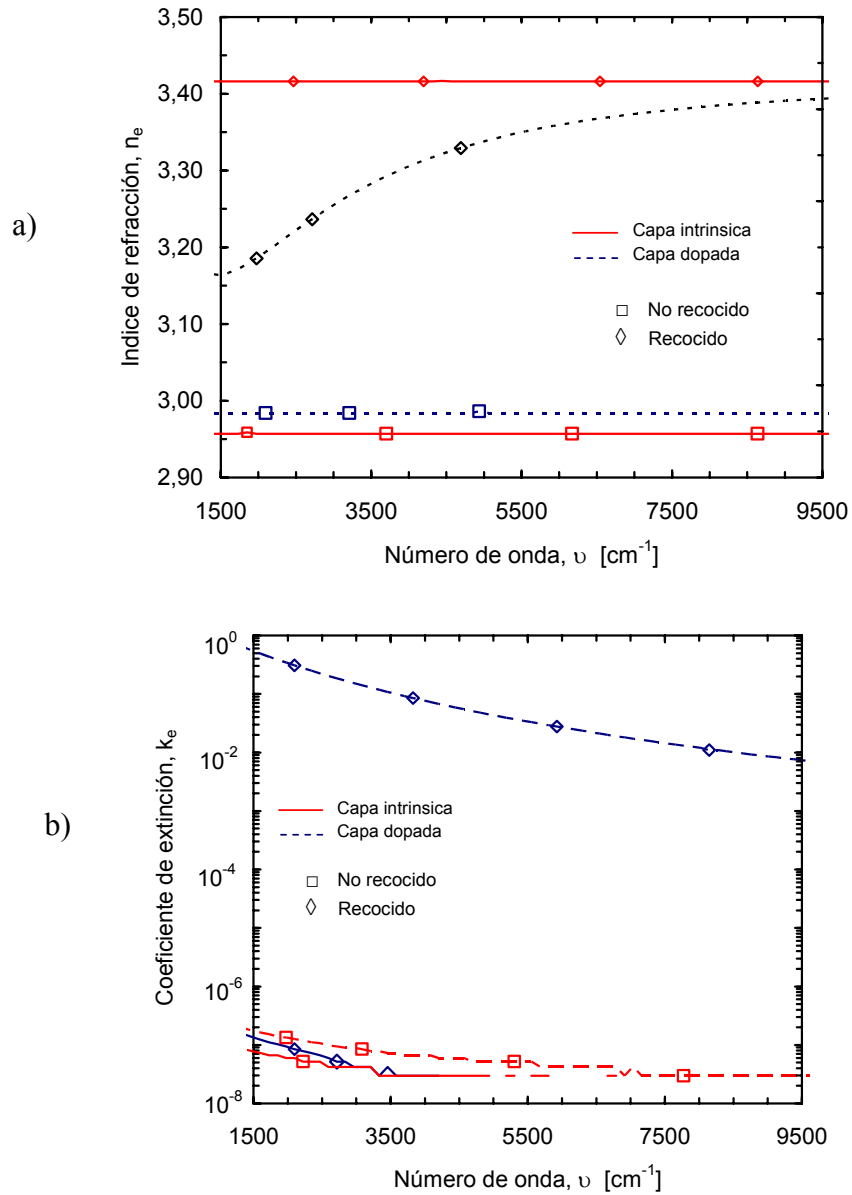


Figura 37. (a) Índice de refracción ( $n_e$ ) y (b) coeficiente de extinción ( $k_e$ ) extraídos de las medidas de transmisión hechas con el FTIR y ajustadas con el modelo de Lorentz [86].

Claramente se puede ver el cambio que sufren las capas después del recocido. El valor del índice de refracción de la capa intrínseca está por encima del valor índice de refracción de la capa dopada, coherente con el resultado de la figura (36b), en el que la capa dopada refleja menos que la intrínseca. Por otra parte en el coeficiente de extinción se puede ver una diferencia importante que causa el efecto del dopado de la capa. En la capa dopada se marca una diferencia de 7 órdenes de magnitud por encima del espectro de la capa intrínseca indicando que es más absorbente. Este resultado es coherente con el de la medida de transmisión (figura 36a).

De lo anterior podemos decir que el cambio ocasionado en el  $n_e$  depende en gran medida del proceso de recocido. Las impurezas de fósforo de la capa dopada marca solo una pequeña diferencia en la reflexión de la capa después del recocido. Por otro lado en  $k_e$  se marca un cambio significativo después del recocido a causa del dopado de la capa, debido al mecanismo de cargas libres que domina en el rango de la absorción en medidas del infrarrojo.

### 4.3.3. Medidas de difracción de rayos-X.

Con medidas de difracción de rayos X (XRD) se puede confirmar la cristalización de las capas después del proceso de recocido. En la figura 38 se ven las medidas hechas a las capa a-SiC<sub>x</sub>:H (a) intrínseca y (b) dopada con fósforo de 300 nm de grosor antes y después del recocido a 800 °C durante 1 h y 30 m. En las medidas después del recocido de capa dopada (figura (a)) aparecen tres picos característicos de difracción que confirman la cristalización de la capa. En los ángulos de 28,9°, 47,5° y 56,4° grados correlacionándose con las orientaciones cristalográficas de  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$ ,  $\langle 311 \rangle$  [94]. En la capa intrínseca (figura (b)) no aparecen los picos característicos indicando que la capa aun se encuentra en estado amorfo. El crecimiento de los cristales se dan de forma aleatoria, con un pico de máxima intensidad en la orientación  $\langle 111 \rangle$  [95] [96].

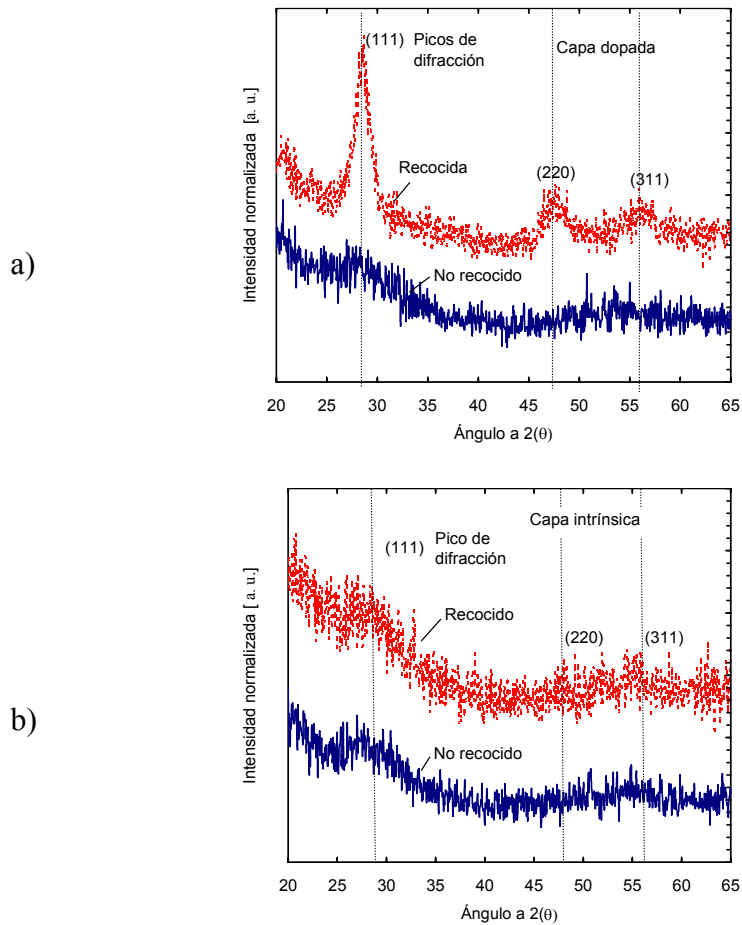


Figura 38. Espectro XRD de la capa a-SiC<sub>x</sub>:H (a) dopada con fósforo y (b) intrínseca de 300 nm de grosor antes y después del recocido durante 1 hora y 30 m a 800 °C.

Con el equipo de X-RD es posible hacer medidas combinadas con altas temperaturas en un rango de 27 °C a 1000 °C. De esta forma monitorizar la evolución de los picos durante la cristalización de las capas de a-SiC<sub>x</sub>:H.

La muestra se coloca en una platina, que cumple la función de soporte y de calentador. Esta forma de calentar la muestra es un problema porque no reproduce las condiciones de un horno, además la capa recibe la energía por conducción a través del contacto trasero. El contacto entre el substrato-platina no es el más indicado porque la muestra sólo descansa sobre la platina ocasionando que exista una pérdida de 60 °C de temperatura entre el platino y el substrato. Este valor se confirmó comparando la temperatura programada y midiendo con ayuda de un termopar la temperatura a la que está la muestra. Por este motivo la temperatura programada para la realización del experimento es de 900 °C.

Los difractogramas que hace el equipo tienen una duración mínima de 30 minutos. De esto que el análisis se sitúe en un rango de medida de 25° a 35°, donde se produce el pico dominante correlacionado con la orientación  $\langle 111 \rangle$ . A ambas muestras (intrínsecas y dopadas) se les programó el mismo perfil de temperatura haciendo una primera medida a 27 °C, una segunda medida a 500 °C y luego aumentando en pasos de 100 °C hasta llegar a la temperatura de proceso 900 °C. A partir de este momento se repitieron las difractogramas durante 3 horas manteniendo la temperatura de 900 °C. En la figura 39 se

muestra la medida in-situ hecha en el equipo de X-DR del crecimiento pico característico que confirma la cristalización para una capa de a-SiC<sub>x</sub>:H (a) dopada y (b) intrínseca con 300 nm de grosor.

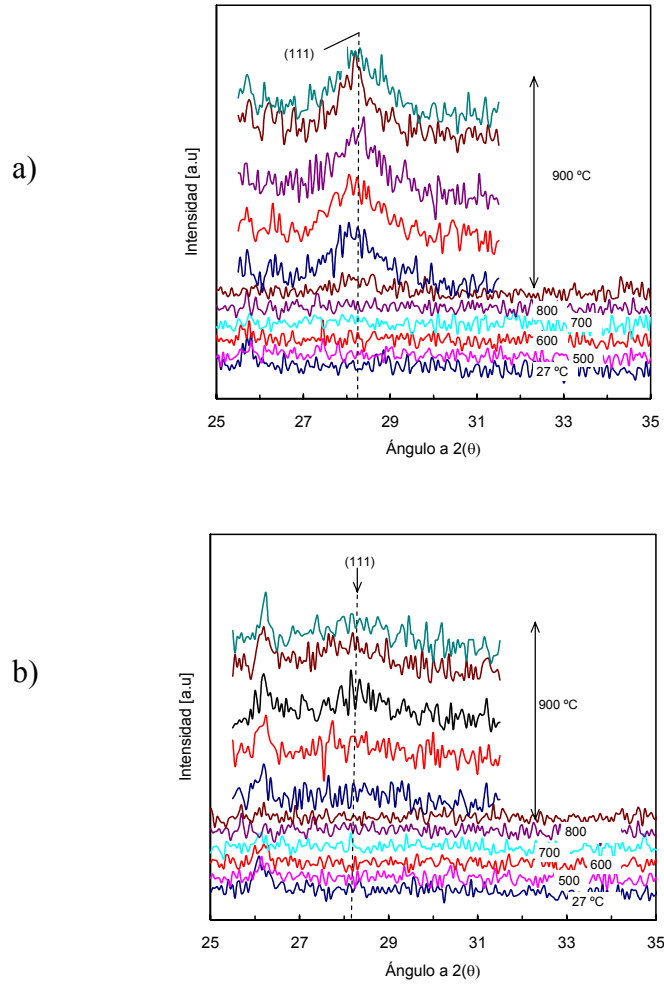


Figura 39. Medida hecha con el equipo de XRD in-situ combinada con temperatura de las capas de a-SiC<sub>x</sub>:H (a) dopada con fósforo y (b) intrínseca durante 3 h a 900 °C.



La capa dopada (figura (a)) presenta un pequeño pico en la primeros 30 minutos de la medida del difractograma y los siguientes 30 minutos el pico se forma con mayor intensidad indicando que en la capa se han formado cristales con una orientación preferente de crecimiento en la dirección  $\langle 111 \rangle$  [96]. Este resultado demuestra que la a-SiC<sub>x</sub>:H dopada con fósforo de 300 nm de grosor cristaliza. En los primeros 30 minutos de recocido empieza la fase de cristalización formando las semillas cristalinas y después se cristaliza en los siguientes 30 minutos.

A la capa intrínseca (figura (b)) se le aplicó el mismo perfil de temperatura y se empieza a intuir una formación de pico en la orientación  $\langle 111 \rangle$  a partir del segundo difractograma. A partir del cuarto difractograma se forma con más claridad. Este resultado indica que la capa intrínseca necesita más tiempo para que ocurra el proceso de cristalización y en la primera hora de proceso empieza a formarse las primeras semillas cristalinas, en las siguientes horas se forman los primeros cristales.

#### 4.3.4. Medida de la fase de cristalización por reflexión en el rango de la ultravioletas UV.

Se puede confirmar la fase de cristalización de las capas amorfas después de un proceso de recocido [97] [98]. En la figura 40 se muestran las medidas hechas por reflexión en el rango de 200 a 400 nm de capas intrínsecas y dopadas con fósforo en la que se ve el cambio que sufre la capa antes y después del recocido. También se muestra c-Si como referencia donde aparecen los picos característicos en 274 nm y 368 nm [98].

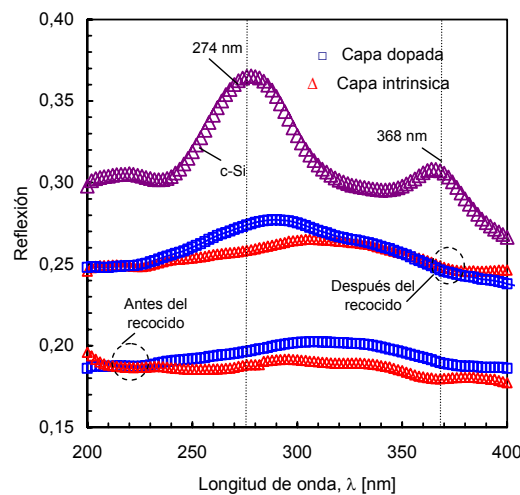


Figura 40. Espectro de reflexión de las capas intrínseca (triángulos) y dopada con fósforo (cuadrados). Antes y después del recocido a 800 °C durante 1 h y 30 m.

En la capa amorfa estos picos no aparecen, lo que confirman su estado. En las muestras recocidas se aprecia un pico en 274 nm siendo más evidente en la capa dopada con fósforo. Confirmando la formación de nano-cristales en la capa.

A medida que la capa amorfa se acerca al estado de cristalinidad, aumenta la intensidad en toda la señal en el rango medido. Aumentando aun más en la longitud de onda de 274 nm [99] [100]. La capa intrínseca aumenta la intensidad de señal pero no aparece este pico de máxima intensidad, lo que muestra que su estado sigue manteniéndose amorfo.

#### 4.3.5. Supervisión de la fase de cristalización con medidas in-situ de transmisión óptica.

El equipo de medida óptica que se explicó en el capítulo (2) es empleado para medir la cristalización in-situ de capas de a-SiC<sub>x</sub>:H intrínseco y dopado con fósforo, ambas de 300 nm de grosor. R. Bermann et al. [18] logró medir esta fase para capas de a-Si depositadas sobre vidrio, observando un cambio en forma de escalón durante la medida [18].

En la figura 41 se muestra la curva medida in-situ mediante el equipo de medida óptica utilizando la técnica de SPC para el recocido de las capas de a-SiC<sub>x</sub>:H.

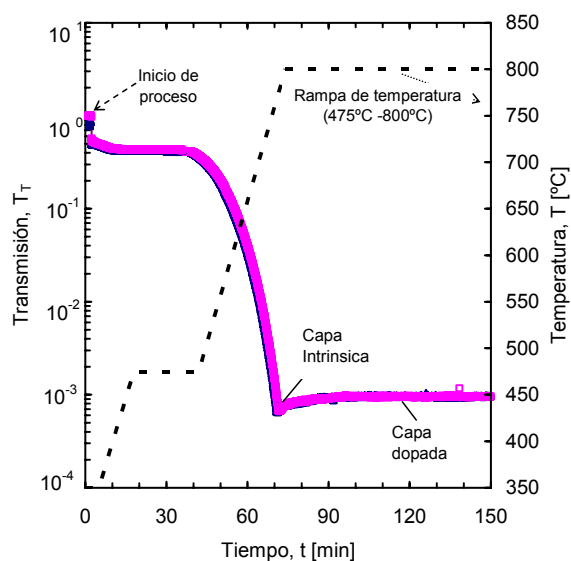


Figura 41. Medida in-situ de la transmisión en función del tiempo hecha con el equipo de medida óptica a alta temperatura.

En la curva media in-situ no se aprecia ningún tipo de cambio en forma de escalón, que pueda ser relacionado con el cambio de estado de la capa a-SiC<sub>x</sub>:H de amorfo a cristalino. Solo se ve los cambios producido por la rampa de temperatura. En todo el rango de la medida ambas curvas se comportan de igual forma superponiéndose la una con la otra. De esto que se haga un análisis por tramos observando por separado las etapas del proceso de cristalización.

En la figura 42 se puede ver el paso de liberación de hidrógeno medido in-situ con la transmisión óptica, comparada con la rampa de temperatura.

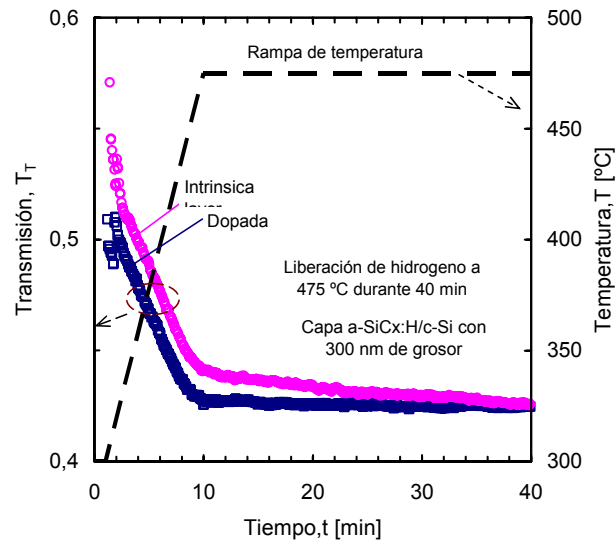


Figura 42. Medida in-situ del paso de la liberación de hidrogeno a 475 °C durante 40 min medido con el equipo de medido óptica.

La temperatura del horno cuando se introduce la muestra hasta colocarla en el camino óptico (LED –detector) es de 350 °C, luego se deja 5 minutos máximo para que se establezca la señal. Después se aumenta la temperatura del horno con una rampa de 10° por minuto hasta llegar a 475 °C. Durante la liberación de hidrógeno la señal de transmisión para las capas a-SiC<sub>x</sub>:H intrínseca y dopada con fósforo cambian debido al aumento de la absorción en la oblea de c-Si. Para la capa dopada con fósforo en el inicio del proceso la señal medida se sitúa por

debajo de la capa intrínseca. En este tramo se puede ver un cambio, debido a que la absorción es baja y la señal de transmisión es alta. La transmisión de la capa con sustrato es 0,42 y la intrínseca es de 0,44. Luego al terminar los 40 minutos de la liberación del hidrógeno ambas capas presentan el mismo valor de la transmisión (0,41).

Luego de la liberación del hidrógeno se aumenta la temperatura con una rampa de subida de 10° minutos hasta llevarla a temperatura de proceso de cristalización (800 °C). En la figura 43 se puede ver el comportamiento de las muestras durante la rampa de subida de temperatura (475 °C a 800 °C).

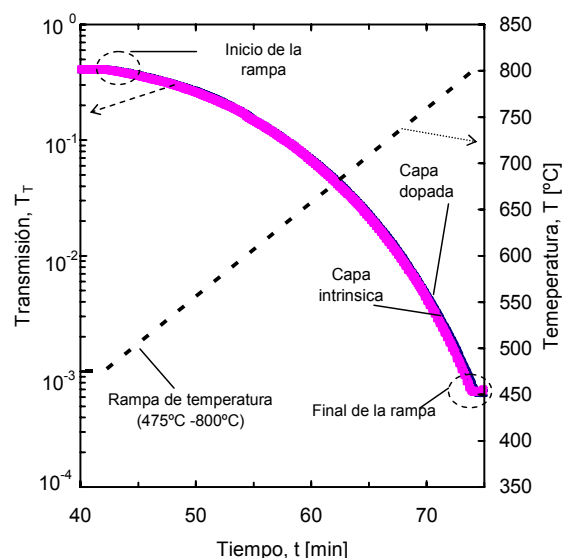


Figura 43 Rampa de subida de 475 °C a 800 °C del proceso de cristalización de capas a-SiC<sub>x</sub>:H intrínseca y dopada con fósforo de 300 nm de grosor.

Durante la subida de la temperatura la transmisión disminuye a causa del aumento de la absorción en el c-Si, siguiendo el comportamiento de la rampa. Ambas muestras no presentan ninguna diferencia en su comportamiento siendo muy similar en todo el rango de la medida.

Una vez que termina la rampa de temperatura alcanzado los 800 °C, es natural que las muestras sigan calentándose algo con la inercia del horno y sobrepasen un poco el valor de la temperatura programada. El tiempo que tarda en recuperarse de la inercia de la rampa es llamada en esta tesis tiempo de recuperación térmica. En la figura 44 se puede ver la transmisión medida in-situ de las muestras al momento de acabar la rampa y llegar a la temperatura de proceso de 800 °C.

En la muestra con capa intrínseca y dopada, después de la recuperación térmica se puede ver una rampa hasta pasados 20 minutos y luego se consigue la estabilización de la señal. El comportamiento de ambas curvas es igual en todo el rango de medida. Durante la etapa de recocido a 800 °C de temperatura, se esperaría ver un cambio en forma de escalón, indicando que en la capa se ha dado el proceso de cristalización

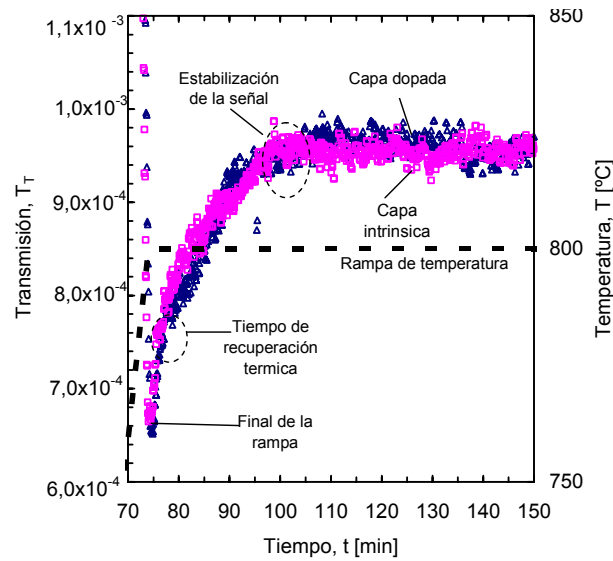


Figura 44. Curvas medidas in-situ de la transmisión óptica del proceso de cristalización a  $800^\circ\text{C}$  de dos capas a-SiC<sub>x</sub>:H intrínseca y dopada con fósforo.

Es en esta fase donde las capas adquieren suficiente energía para formar las primeras semillas cristalinas y después se da el crecimiento de los cristales [18]. Con la configuración que se tiene en el equipo de medida óptica no es posible ver estos cambios. Esto se debe al efecto de la absorción en el sustrato c-Si, que aumenta con la temperatura disminuyendo la transmisión de la señal a un valor muy pequeño. Este efecto no deja ver algún cambio que se presente en la capa a-SiC<sub>x</sub>:H. Al inicio de esta tesis se consideraba que el c-Si era semitransparente en el rango de media del espectro del LED, no teniéndose en cuenta el efecto de la temperatura que aumenta la absorción en el c-Si.



**Capítulo 5.**  
**Conclusiones.**

## Conclusiones

El primer objetivo de la tesis ha sido diseñar y construir un equipo óptico en un horno de difusión que combine la aplicación de altas temperaturas con medidas in-situ de transmisión óptica, caracterizando el comportamiento térmico de la oblea de silicio empleando el espectro de emisión de un LED comercial de bajo coste en el rango de 1.2 a 1.6  $\mu\text{m}$ . Se concluye que el equipo hace posible reproducir y ampliar el rango de experimentos similares en los que anteriormente se utilizaron equipos sofisticados de alta tecnología (láser) con elevados costos de adquisición.

El segundo objetivo ha sido medir ópticamente la temperatura de la oblea de c-Si, determinar el coeficiente de absorción de c-Si en el rango de emisión del LED y los mecanismos fundamentales que intervienen (absorción banda a banda y por cargas libres), calculando el coeficiente de absorción empleando la teoría desarrollada en los últimas décadas. Los últimos que han trabajado sobre este tema fueron P. J. Timans et al. [22] quienes presentaron un modelo más completo para el ajuste de las curvas del coeficiente de absorción con temperatura para luz monocromática.

Para ajustar las curvas experimentales se ha ampliado la teoría de cálculo del coeficiente de absorción para una luz monocromática al espectro de emisión de un LED. Sumando las contribuciones de las longitudes de ondas que conforman el espectro de emisión del LED. En este caso el rango del espectro es de 1.2 a 1.6  $\mu\text{m}$  con un pico máximo en 1.42  $\mu\text{m}$ . Calculando la absorción para cada longitud de onda que lo conforman. Subdividiéndola en pasos de 20 nm y dándole un peso a cada segmento subdividido en todo el rango del espectro.

Se concluye que el LED a temperaturas superiores a los 620  $^{\circ}\text{C}$  se comporta como una luz monocromática de 1.36  $\mu\text{m}$ . A temperaturas menores a los 620  $^{\circ}\text{C}$ ,

el espectro del LED no se comporta como una luz monocromática. Esto es debido a las contribuciones de las longitudes de onda cercanas a 1.2 μm, en las cuales el mecanismo que predomina es la absorción banda-banda ( $\alpha_{BG}$ ) y que no permiten dejar ver el cambio que presenta la curva teórica de 1.36 μm en este rango de temperatura.

Los resultados calculados al compararlos con los datos de otros trabajos hechos con medidas aplicando luz monocromático (láser) de 1.15, 1.3, 1.4 y 1.55 μm coinciden bien. Se concluye que para temperaturas menores a 240 °C el mecanismo que domina es de las cargas libres, y para temperaturas mayores a 240 °C el mecanismo que pasa a dominar es la absorción banda a banda.

En la absorción banda a banda el mecanismo que domina en todo el rango de medida es el correspondiente a la energía equivalente en temperatura de  $\theta_2 = 670$  K, el cual está relacionado con la absorción óptica transversal de fonones de la red cristalina de c-Si.

En la absorción por efecto de cargas libres ( $\alpha_{FC}$ ) el mecanismo que domina en todo el rango de medida es el que corresponde a la secciones de captura relacionadas con los electrones ( $\sigma_n * n$ ). Esto es a causa de la conductividad intrínseca del c-Si a altas temperaturas. El dopante de las obleas tipo p utilizado en este trabajo ( $N_A = 1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) es demasiado bajo para que tenga una contribución importante en la absorción.

El último objetivo de esta tesis es comprobar por diferentes métodos ópticos el proceso de cristalización de las capas de a-SiC<sub>x</sub>:H intrínsecas y dopadas con fósforo con medidas in-situ o ex-situ.

## Conclusiones

Con las medidas de FTIR en el rango de 1 a 10 μm se confirmó la presencia de enlaces monohidridos (Si-H) en 2016 cm<sup>-1</sup> (496 μm) y polihidridos (Si-H<sub>2</sub>) en 2100 cm<sup>-1</sup> (476 μm). En la capa intrínseca es mayor la presencia de estos enlaces que en la capa dopada.

El cambio de las propiedades ópticas que ocasiona el recocido es mayor en la capa dopada que en la intrínseca, la absorción para la capa dopada con fósforo es mayor en todo el rango de medida y aumenta aun más en el rango de 3000 a 1000 cm<sup>-1</sup> (3,33 a 10 μm). En cambio, en la capa intrínseca la absorción se mantiene constante en todo el rango de medida.

El cambio que sufre la capa dopada después del recocido se refleja en el coeficiente de extinción ( $k_e$ ) el cual muestra un cambio en siete órdenes de magnitud mayor que el de la capa intrínseca. El coeficiente de refracción ( $n_e$ ) es mayor en la capa intrínseca que en la capa dopada, manteniéndose constante en todo el rango de medida (1 a 10 μm).

Se puede concluir que los cambios en el coeficiente de extinción dependen en gran medida del dopado de la capa después del recocido. El coeficiente de refracción depende solo del recocido. La combinación de dopado con el recocido cambia significadamente las propiedades ópticas de la capa dopada, aumentando la  $k_e$  y disminuyendo la  $n_e$ .

Para medias superiores de las 2 μm el mecanismo que domina en el proceso de absorción es el de  $\alpha_{FC}$ . A partir de 6 μm hay que sumar la absorción en la red cristalina ( $\alpha_L$ ).

## Conclusiones

En las medidas in-situ de difracción de rayos X (XDR) se verifica la formación de tres picos característicos de difracción debido al crecimiento aleatorio de los cristales de Si con orientaciones cristalográficas  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$ ,  $\langle 311 \rangle$  situados en los ángulos de 28,9°, 47,5° y 56,4° grados con predominante orientación en la dirección  $\langle 111 \rangle$ .

Se concluye también que en la capa dopada de 300 nm de grosor cristaliza al hacerle un recocido de 1h y 30 minutos a 800 °C, presentando en la medida de XDR los picos de difracción. En la capa intrínseca no presenta picos de difracción en la medida de XDR después de 1h y 30m de recocido a 800 °C, indicando que aun se mantiene en estado amorfo.

Con medidas in-situ se verificó el crecimiento de este pico en la orientación  $\langle 111 \rangle$  confirmando que en la capa dopada empieza a formarse en los primeros 30 minutos de haber alcanzado la temperatura de proceso, luego en los siguientes 30 minutos el pico se forma con mayor intensidad indicando que la fase de cristalización ha ocurrido.

En la capa intrínseca se empieza a intuir una formación de pico en la orientación  $\langle 111 \rangle$  a partir de la primera hora de proceso y en la segunda hora el pico se forma con mayor claridad, indicando que en la capa intrínseca el proceso a esta temperatura ocurre más lentamente.

Con las medidas de UV se concluye que la intensidad del pico en la capa dopada aparece con mayor intensidad en 276 nm luego del recocido de 1h y 30 m, indicando que la capa dopada alcanza la fase cristalina en este tiempo de recocido. En la capa intrínseca no presenta pico en 276 nm indicando que su

## Conclusiones

estado sigue siendo amorfo con este tiempo de cristalización y a esta temperatura.

De las medidas in-situ con de la fase de cristalización de capas de a-SiC<sub>x</sub>:H intrínsecas y dopadas con fósforo utilizando el equipo de transmisión óptica, se concluye que durante el paso de la liberación de hidrógeno se detecta un cambio. La transmisión de la capa con sustrato es 0,42 y la de intrínseca es de 0,44. Luego al terminar los 30 minutos de la liberación del hidrógeno ambas capas transmiten el mismo valor de señal 0,41. Durante todo el resto del proceso el comportamiento de las capas es similar y no se detecta cambio que se pueda relacionar con el cambio de fase de amorfo a cristalino. La configuración del equipo al emplear un espectro de emisión en este rango (1,2 a 1,6 μm), no permite medir a 800 °C el cambio de fase de amorfo a cristalino. Debido al efecto de la absorción en el sustrato de c-Si que aumenta con la temperatura.

Las líneas futuras en la que se puede seguir investigando empleando el equipo de medida óptica con temperatura son:

1. Monitorizar in-situ la fase de la cristalización de las capas a-SiC<sub>x</sub>:H cambiando la configuración del equipo óptico midiendo en reflexión con luz en el ultravioleta en el rango de 275 nm.
2. Hacer un estudio en el que se combine la fase de cristalización con la difusión in-situ para fabricar emisores de células solares de alta eficiencia. Empleando diferentes temperaturas, tiempos de recocidos.

3. Hacer un estudio teórico del efecto del dopado en obleas tipo p al coeficiente de absorción durante del recocido a elevadas temperaturas. Para estimar la temperatura superficial de la oblea (en el interfaz a-SiC<sub>x</sub>/c-Si). Un aumento de la temperatura a causa del alto dopado (aumento de la absorción por cargas libres) podría elevar significativamente la temperatura superficial y ocasionar la cristalización más rápida de las capas a-SiC<sub>x</sub> dopadas.

## **Capítulo 8.**

### **Anexos.**



---

## Anexo A

### Direcciones Web de las hojas de datos de los fabricantes.

#### A.1 LED L7850

<http://www.ortodoxism.ro/datasheets/hamamatsu/L7850.pdf>

#### A.2 Detector G6870

[http://www.usa.hamamatsu.com/assets/pdf/parts\\_G/G8370\\_series.pdf](http://www.usa.hamamatsu.com/assets/pdf/parts_G/G8370_series.pdf)

#### A.3 Lock-in amplificador SR830

<http://www.thinksrs.com/downloads/PDFs/Catalog/SR810830c.pdf>

#### A.4 Programa de captura de datos del Amplificador Lock-in SR 830.

\*\*\*\*\**Programa de captura de datos del Amplificador lock-in*\*\*\*\*\*

\*\*\*\* *DECLARACIÓN DE VARIABLES* \*\*\*\*

```
DECLARE SUB          grafics (xmin!, xmax!, ymin!, ymax!)
DECLARE SUB          inicializa ()
DECLARE SUB          espera (segons!)
DECLARE SUB          envia (comanda$)
DIM SHARED          esc(28)
DIM SHARED          isens
DIM SHARED          i AS LONG
```

\*\*\*\*\* *HABILITA PUERTO SERIE* \*\*\*\*\*

```
OPEN "COM1:9600, N, 8,2, CS, DS, CD" FOR RANDOM AS #1  
envía "OUTX 0"
```

```
*****INICIACION*****
```

```
    Inicializa  
graphics 0, 1800, 2E-09, .01  
'hasta 30 min*60 s=1800 s (media hora) ***TIEMPO DE LOS EJES***  
INPUT "archivo de salida"; filename$      **NOMRE DEL ARCHIBO**  
OPEN filename$ FOR OUTPUT AS #2      ***LLAMA SUB-RUTINA***  
tiempostart = TIMER ***TEMPORIZADOR***
```

```
*****ACTIVACION DE COMANDOS DEL LOCK-IN*****
```

```
i = 0  
WHILE INKEY$ = " "  
    vuelta:  
    envía "OUTP?3"  
INPUT #1, m$  
    modulo = VAL(m$)  
    envía "OUTP?4"  
INPUT #1, f$  
    fase = VAL(f$)  
    tiempo = TIMER
```

```
*****CAMBIO DE ESCALA DEL LOCK-IN*****
```

```
IF modulo > esc(isens + 1) THEN  
    isens = isens + 1  
    envía "SENS " + STR$(isens)  
    GOTO vuelta  
    END IF  
IF modulo < esc(isens) THEN  
    isens = isens - 1  
    envía "SENS " + STR$(isens)  
    GOTO vuelta  
    END IF
```

```
envía "OUTP?4"  
INPUT #1, f$  
fase = VAL(f$)
```

## Anexo B.

### Cálculos teóricos del coeficiente de absorción.

#### B.1 Absorción banda a banda

A continuación se muestra un ejemplo de cómo se calcula la absorción banda a banda aplicando la teoría descrita en el apartado (3.1.1.). Para esto solo se tomaran las dos longitudes de ondas (1.1 y 1.4 μm) correspondiente a los resultados de la figura 16.

Para resolver la ecuación (5) del apartado (3.1.1.) sí tomamos la longitud de onda de 1,1 μm, es necesario conocer su equivalencia en eV y así tener el valor de  $h\nu$ . En este caso 1,1 μm es igual a 9,54E-01 eV.  $E_G$  ha sido calculada aplicando la ecuación (10). Para una temperatura de 27 °C el valor de es 1,1 eV.  $k$  es la constante de Boltzmann y  $\theta_i$  es el mecanismo relacionado con emisión de fonones. Para  $\theta_1 = 212$  K (óptica transversal) y.  $\theta_2 = 670$  K (acústica longitudinal) al resolver el numerador de la ecuación (5) del apartado (3.1.1) se obtienen dos valores, debido a que la variable  $l$  toma dos valore (1 y 2). Al aplicar las condiciones de la ecuación (6). Resulta 0 para cuando  $l=1$  y 0,46208 para  $l=2$ . Ambos resultados se reemplazan en la ecuación (5) obteniendo el valor de  $\alpha_{11}$  y  $\alpha_{12}$ . Y la suma de estas dos componentes será la absorción total para este mecanismo (212 K).

$$\alpha_{11} = \frac{0}{\exp\left(\frac{212^\circ K}{300^\circ K}\right) - 1} = 0 \text{ cm}^{-1} \text{ y } \alpha_{12} = \frac{0,46208}{\exp\left(\frac{212^\circ K}{300^\circ K}\right) - 1} = 0,449 \text{ cm}^{-1}$$

Ahora se aplica el mismo procedimiento hecho con  $\theta_i$  para la energía correspondiente temperatura de  $\theta_2 = 670$  K, aplicando las condiciones de la ecuación (7). Obteniéndose dos componentes que al sumarlas nos dará el valor de la absorción total.

$$\alpha_{21} = \frac{0}{\exp\left(\frac{670K}{300K}\right) - 1} = 0 \text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad \alpha_{22} = \frac{33,22441}{\exp\left(\frac{670K}{300K}\right) - 1} = 3,988 \text{ cm}^{-1}$$

Con las energías equivalentes en temperaturas de  $\theta_3 = 1050$  K y  $\theta_4 = 1420$  K la función empleada para el cálculo de la absorción es menos complicada. En estos casos se aplica directamente la ecuación (5) del apartado (3.3.1) y las condiciones de la ecuación (8) para  $\theta_3$  y la ecuación (9) para  $\theta_4$  obteniendo el valor directo del coeficiente de absorción.

Para 1050 K y a una temperatura de 27 °C.

$$\alpha_3 = \frac{6,284928}{\exp\left(\frac{1050K}{300K}\right) - 1} = 0,195 \text{ cm}^{-1}$$

Para 1420 K y a una temperatura de 27 °C

$$\alpha_4 = \frac{19,41165}{\exp\left(\frac{1420K}{300K}\right) - 1} = 0,1722 \text{ cm}^{-1}$$

La suma de la absorción correspondiente a cada mecanismo de energía conforman la  $\alpha_{BG}$  y para una longitud de onda de 1,1  $\mu\text{m}$  la absorción banda a banda para 6 temperaturas diferentes se muestran en la tabla I y para 1,4  $\mu\text{m}$  se muestran en la tabla II.

$$\lambda = 1,1 \mu\text{m}$$

T [°C]	Eg [eV]	212 K		670 K		1050 K	1420 K	$\alpha_{BG}$
27	1,1	0	0,4	0	3,9	0,1	0,1	4,8
100	1,0	0,3	1,4	0	10,3	0,5	0,5	13,2
300	1,0	7,9	9,9	12,6	55,2	3,2	3,8	109,2
500	0,9	32,8	38,9	112,2	196,3	11,5	14,6	458,5
700	0,8	104,4	112,8	422,9	543,7	32,1	41,6	1257,7
1000	0,7	315,4	325,3	1384,2	1527,9	90,2	118,6	3761,8

Tabla I. Valores de los mecanismos que conforman la  $\alpha_{BG}$  para 1  $\mu\text{m}$  y 6 valores de temperaturas distintas.

$$\lambda = 1,4 \mu\text{m}$$

T [°C]	Eg [eV]	212 K		670 K		1050 K	1420 K	$\alpha_{BG}$
27	1,1	0	0	0	0	0	0	0
100	1,0	0	0	0	0	0	0	0
300	1,0	0	0	0	0	0	0	0
500	0,9	0	0	0	0	0,0	0,5	0,6
700	0,8	0	1,1	0	26,6	2,7	5,1	35,6
1000	0,7	31,2	46,6	79,5	295,0	20,7	31,2	504,5

Tabla II. Valores de los mecanismos que conforman la  $\alpha_{BG}$  para 1,4  $\mu\text{m}$  y 6 valores de temperaturas.

## B.2 Absorción por cargas libres.

A continuación se muestra un ejemplo de cómo se calcula la absorción por cargas libres aplicando la teoría descrita en el apartado (3.1.2.). Para esto solo se tomaran las dos longitudes de ondas correspondientes a los resultados de la figura 18.

Para el cálculo de los mecanismos que contribuyen a la absorción por cargas libres ( $\alpha_{FC}$ ) se utiliza la ecuación (11) del apartado (3.1.2.). Considerando una longitud de onda de 1,1 μm. Se debe conocer las componentes de secciones de captura relacionadas con los huecos y electrones. Para una oblea tipo p con  $N_A = 1,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  y  $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , a 27 °C,  $n =$  de 10831,58115

$$\sigma_n * n = 3,97118E-14 \text{ cm}^{-1} \quad \text{y} \quad \sigma_p * p = 0,029621 \text{ cm}^{-1}$$

La suma de estos dos mecanismos conforman la absorción por carga libres, tal y como se muestran en la tabla III para 1,1 μm y en la tabla IV para 1,4 μm.

$$\lambda = 1,1 \mu\text{m}$$

T [°C]	Eg (eV)	$\sigma_n * n$	$\sigma_p * p$	$\alpha_{FC}$
27	1,1	0	0	0
100	1,0	0	0	0
300	1,0	0	0	0
500	0,9	0,7	0,4	1,2
700	0,8	10,1	5,2	15,3
1000	0,7	120,3	60,8	181,2

Tabla III. Valores de los mecanismos que conforman la  $\alpha_{FC}$  para 1,1 μm y 6 valores de temperaturas.

$$\lambda = 1,4\mu m$$

T [°C]	Eg (eV)	$\sigma_n$ *n	$\sigma_p$ *p	$\alpha_{FC}$
27	1,1	0	0	0
100	1,0	0	0	0
300	1,0	0	0	0
500	0,9	1,2	0,7	1,9
700	0,8	16,4	8,4	24,8
1000	0,7	194,9	98,6	293,5

Tabla IV. Valores de los mecanismos que conforman la  $\alpha_{FC}$  para 1,4 μm y 6 valores de temperaturas.

### B.3. Coeficiente de absorción total del c-Si.

A continuación se muestra un ejemplo de cómo se calcula la absorción total aplicando la teoría descrita en el apartado (3.1.3.). Para esto solo se han tomado dos longitudes de ondas como ejemplo, contenidas entre los resultados presentados en la figura 19. Una vez conocida la  $\alpha_{BG}$  y la  $\alpha_{FC}$  se puede calcular la absorción total aplicando la ecuación (19) del apartado (3.1.3).

$$\lambda = 1,1\mu m$$

T [°C]	Eg (eV)	$\alpha_{FC}$	$\alpha_{BG}$	$\alpha_T$
27	1,1	0	4,8	4,8
100	1,0	0	13,2	13,3
300	1,0	0	109,2	109,2
500	0,9	1,2	458,5	459,7
700	0,8	15,3	1257,7	144,0
1000	0,7	181,2	3761,8	1943,0

Tabla V. Valores de los mecanismos que conforman la  $\alpha_T$  para 1,1 μm y 6 valores de temperaturas.

$$\lambda = 1,4 \mu\text{m}$$

T °C	Eg (eV)	$\alpha_{FC}$	$\alpha_{BG}$	$\alpha_T$
27	1,1	0	0	0
100	1,0	0	0	0
300	1,0	0	0	0
500	0,9	1,9	0,6	2,6
700	0,8	24,8	35,6	60,4
1000	0,7	293,5	504,5	798,0

Tabla VI. Valores de los mecanismos que conforman la  $\alpha_T$  para 1,4 μm y 6 valores de temperaturas.

Se puede ver claramente que para medidas de 1,1 μm el mecanismo que domina es la  $\alpha_{BG}$  sobre el mecanismo de  $\alpha_{FC}$ , no obstante, para la longitud de onda de 1,4 μm el mecanismo que domina es la absorción por  $\alpha_{FC}$ . En la tabla VII se muestra un resumen de los cálculos hechos para 7 longitudes de ondas diferentes y 6 valores de temperaturas.

	<b>27°C</b>	<b>100°C</b>	<b>300 °C</b>	<b>500°C</b>	<b>700 °C</b>	<b>1000°C</b>
$\lambda$ [nm]	$\alpha_T$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\alpha_T$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\alpha_T$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\alpha_T$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\alpha_T$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\alpha_T$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>1000</b>	77,22	139,99	498,13	1273,74	2669,09	6397,95
<b>1100</b>	4,81	13,30	109,23	459,72	1273,12	3943,12
<b>1200</b>	0,05	0,31	14,21	114,76	517,32	2323,73
<b>1300</b>	0,04	0,05	0,34	20,74	172,90	1346,85
<b>1400</b>	0,04	0,05	0,09	2,60	60,58	798,16
<b>1500</b>	0,05	0,06	0,11	2,26	32,24	538,39
<b>1600</b>	0,06	0,07	0,12	2,57	32,62	454,92

Tabla VII. Resumen de valores de los mecanismos que conforman la  $\alpha_T$  para 7 longitudes de ondas diferentes y 6 valores de temperaturas.



---

## Anexo C

### Ecuaciones empleadas para determinar la absorción con medidas de transmisión óptica

#### C.1. Formula sencilla del coeficiente de absorción.

Partiendo de la definición de transmisión óptica hecha en el apartado (3.1.4.) ecuación (20) [32] [33]. Es posible hallar una solución sencilla para calcular el coeficiente de absorción a partir de medidas experimentales de transmisión y reflexión [31]. Sí tenemos en cuenta en la ecuación (20) que el término del denominador para cada valor de  $R_t$  será menor que 1 ( $(R_t^2)e^{-2\alpha d} < 1$ ) [31], Entonces, este se puede despreciar simplificándose la ecuación obteniendo:

$$T_T = (1 - R_T)^2 e^{-\alpha_T d} \quad (\text{C.1.1})$$

De la ecuación (C.1.1) se puede despejar  $\alpha_T$  quedando una ecuación simple en función de la transmisión y la reflexión.

$$\alpha_T = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{T_T}{(1 - R_T)^2} \right] \quad (\text{C.1.2})$$

## C.2. Formula completa del coeficiente de absorción.

Partiendo de la definición de transmisión óptica hecha en el apartado (3.1.4.) ecuación (20) [32] [33]. Es posible hallar una solución que tenga en cuenta todas las reflexiones. J. M. Essick et al. [16] presentan en su trabajo una ecuación más completa para calcular el  $\alpha_T$  a partir de medidas de de transmisión y reflexión.

Partiendo de la ecuación (20), si multiplicamos a ambos lados por el denominador del termino de la derecha y simplificando nos queda.

$$T_T - T_T R_T^2 e^{-2\alpha_T d} = (1 - R)^2 e^{-\alpha_T d} \quad (\text{C.2.1})$$

Si en la ecuación (C.2.1.) dividimos todo por  $T_T R_T^2$  obtenemos.

$$e^{-2\alpha_T d} + \left( \frac{(1 - R_T)^2}{T_T R_T^2} \right) e^{-\alpha_T d} - \frac{T_T}{T_T R_T^2} = 0 \quad (\text{C.2.2})$$

La ecuación (C.2.2) tiene la forma de una ecuación cuadrática, y su solución la encontramos aplicando formula general.

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (\text{C.2.3})$$

Resolviendo la ecuación (C.2.2) aplicando (C.2.3) nos queda que:

$$e^{-\alpha d} = \frac{-\frac{(1-R_T)^2}{T_T R_T^2} \pm \sqrt{\left(\frac{(1-R_T)^2}{T_T R_T^2}\right)^2 + 4\frac{T_T}{T_T R_T^2}}}{2} \quad (\text{C.2.4})$$

En la ecuación (C.2.4) al termino de la derecha, en el radical si multiplica por

$\frac{T_T R_T^2}{T_T R_T^2}$  y operando obtenemos.

$$e^{-\alpha d} = \frac{-(1-R_T)^2}{2T_T R_T^2} \pm \sqrt{\frac{(1-R_T)^4}{4T_T^2 R_T^4} + 4\frac{T_T^2 R_T^2}{4T_T^2 R_T^4}} \quad (\text{C.2.5})$$

En la ecuación (C.2.5) aplicando factor común a toda la expresión y descartando el signo negativo que precede el radical se obtiene.

$$e^{-\alpha d} = \frac{1}{2T_T R_T^2} \left[ -(1-R_T)^2 + \sqrt{(1-R_T)^4 + 4T_T^2 R_T^2} \right] \quad (\text{C.2.6})$$

En la ecuación (C.2.6) aplicando propiedades logarítmicas despejamos  $\alpha_T$ .llegando al resultado de la ecuación (20) en el apartado (3.1.2).

$$\alpha_T = \left( -\frac{1}{d} \right) \ln \left\{ \frac{1}{2T_T R_T^2} \left[ \sqrt{(1-R_T)^4 + 4T_T^2 R_T^2} \right] - (1-R_T)^2 \right\} \quad (\text{C.2.7})$$

## Anexo D. Tabla de conversión de energía a longitud de onda

$\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\lambda$ [nm]	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$h\nu$ [eV]
1,0	1000	10000	1,24
1,5	1500	6667	0,83
2,0	2000	5000	0,62
2,5	2500	4000	0,50
3,0	3000	3333	0,41
3,5	3500	2857	0,35
4,0	4000	2500	0,31
4,5	4500	2222	0,28
5,0	5000	2000	0,25
5,5	5500	1818	0,23
6,0	6000	1667	0,21
6,5	6500	1538	0,19
7,0	7000	1429	0,18
7,5	7500	1333	0,17
8,0	8000	1250	0,15
8,5	8500	1176	0,15
9,0	9000	1111	0,14
9,5	9500	1053	0,13
10,0	10000	1000	0,12
10,5	10500	952	0,12
11,0	11000	909	0,11
11,5	11500	870	0,11
12,0	12000	833	0,10
12,5	12500	800	0,10
13,0	13000	769	0,10
13,5	13500	741	0,09
14,0	14000	714	0,09
14,5	14500	690	0,09
15,0	15000	667	0,08
15,5	15500	645	0,08
16,0	16000	625	0,08
16,5	16500	606	0,08

## Anexo E.

### Tabla de constantes físicas, unidades y prefijos

#### E.1. constantes físicas

<b>Nombre</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
<i>Constante de Boltzmann</i>	<i>k</i>	$1,36 \times 10^{-23}$	j/K
<i>Carga del electrón</i>	<i>q</i>	$1,60 \times 10^{-19}$	C
<i>Masa del electrón</i>	<i>m<sub>o</sub></i>	$9,10 \times 10^{-31}$	kg
<i>Electrón voltios</i>	<i>eV</i>	$1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19}$	j/K
<i>Constante de Planck</i>	<i>h</i>	$6,62 \times 10^{-34}$	js
<i>Velocidad de la luz</i>	<i>c</i>	$2,99 \times 10^{10}$	cm/s

#### E.2. Unidades y prefijos

<b>Múltiplo</b>	<b>Prefijo</b>	<b>Símbolo</b>
$10^{18}$	exa	E
$10^{15}$	peta	P
$10^{12}$	tera	T
$10^9$	giga	G
$10^6$	mega	M
$10^3$	kilo	k
$10^2$	hecto	h
10	deka	da
$10^{-1}$	deci	d
$10^{-2}$	centi	c
$10^{-3}$	mili	m
$10^{-6}$	micro	$\mu$
$10^{-9}$	nano	n
$10^{-12}$	pico	p
$10^{-15}$	femto	f
$10^{-18}$	atto	a

---

## **Publicaciones**

### **Revistas Internacionales**

**I. Torres**, M. Vetter, J. Ferré-Borrull, L.F. Marsal, A. Orpella, R. Alcubilla and J. Pallarès, "Investigation of the formation of silicon nanocrystals by annealing of amorphous SiCx/c-Si structures", Physica E, 2006 [Accepted].

R. Ferre, I. Martín, P. Ortega, M. Vetter, **I. Torres** and R. Alcubilla, "N-type emitter surface passivation in c-Si solar cells by means of antireflective amorphous silicon carbide layers" Journal Applied Physics, 100 (2006), Pg 073703.

### **Conferencias internacionales**

**I. Torres**, M. Vetter, J. Ferré-Borrull, L.F. Marsal, A. Orpella, R. Alcubilla and J. Pallarès, "Investigation of the formation of silicon nanocrystals by annealing of amorphous SiCx/c-Si structures", EMRS, Symposium C: Silicon Nanocrystals for Electronic and Sensing Applications ,Nice-France, 2006.

P. Ortega, M. Vetter, S. Bermejo, **I. Torres** and R. Alcubilla, "Characterization of phosphorus emitters using solid diffusion sources by QSSPC-Lifetime measurements and PC1D simulations", Crystalline Silicon Solar Cells and Material Technology, Barcelona-Spain, 2005.

P. Ortega, M. Vetter, **I. Torres**, S. Bermejo, R. Alcubilla, "Efective Lifetime Measurements on Phosphorous Emitters Prepared With Planar Diffusion Sources", A: 2005 Spanish Conference on Electron Devices. IEEE, (2005), Pg 1-4.

M. Vetter, Y. Touati, I. Martín, R. Ferré, R. Alcubilla, **I. Torres**, J. Alonso i M.A. Vázquez. "Characterization of industrial p-type CZ silicon wafers passivated with a-SiCx:H films", A: 2005 Spanish Conference on Electron Devices. IEEE, (2005), Pg 1-4.

P. Ortega, M. Vetter, S. Bermejo, **I. Torres** and R. Alcubilla. Injection-dependent lifetime spectroscopy and PC-1D simulations of phosphorus emitters doped with solid diffusion sources. A: Proceedings of the Internacional Conference held in Barcelona. European Commission DG Joint Research Centre, 2005, Pg 1228-1231

### **Conferencias Españolas nacionales**

P. Ortega, M. Vetter, **I. Torres**, S. Bermejo and R. Alcubilla, "Effective lifetime measurements in diffused phosphorus emitters planar diffusion sources", 5<sup>a</sup> Conferencia de Dispositivos Electronicos, CDE05, Tarragona-Spain, 2005.

**I. Torres**, P. Ortega, J. Pallarres and L. F. Marsal, "Preparation and characterization of annealed a-SiCx:H/c-Si junctions for high efficiency solar cells", Nanoelectronic and Photonic Systems Workshop, Tarragona-Spain, 2004.

**Capítulo 6.**  
**Referencias.**



Referencias.

- [1] R. R. King, R.A. Sinton, R. M. Swanson. Studies of Diffused Phosphorous Emitters: Saturation Current, Surface Recombination Velocity, and Quantum Efficiency. IEEE Trans. Electron Devices, 37 (1990), Pg 365.
- [2] A. Cuevas, D. Russell. Co-optimisation of the Emitter Region and the Metal Grid of Silicon Solar Cells. Prog. Photovolt: Res. Applicat, 8 (2000), Pg 603.
- [3] M. J. Kerr, J. Schmidt, A. Cuevas, J.H. Bultman. Surface Recombination Velocity of Phosphorous-diffused silicon solar cell emitters passivated with plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride and thermal silicon oxidede. Journal Applied Physics, 89 (2001), Pg 3821.
- [4] I. Martin, M. Vetter, A. Orpella, J. Puigdollers, C. Voz, R. Alcubilla, J. D. Lacoste, P. Roca. Development of Emitters based on a-Si:H(n+)/ a-Si:H(i)/c-Si (p) Heterojunctions through Lifetime Spectroscopy. In Proc. of 19th EPVSEC, Paris (2004), Pg 2194.
- [5] P. J. Cousins, J. E. Cotter. The Influence of Diffusion-Induced Dislocations on High Efficiency Silicon Solar Cells. IEEE Trans. On Electron Devices, 53 (2006), Pg 457.
- [6] A. G. Aberle. Surface Passivation of Crystalline Silicon Solar Cells: a Review. Prog. Photovolt.: Res. Applicat. 8 (2000), Pg 603.

Referencias.

- [7] J. F. Nijs, J. Szlufcik, J. Poortmans, S. Sivoththaman, R. P. Mertens. Advanced Manufacturing Concepts for Crystalline Silicon Solar Cells. IEEE Transactions on Electron Devices, 46 (1999) Pg 1948.
- [8] J. M. Cabrera, F. J. López, F. A. López, "Fundamento de Óptica Electromagnética", Addison-Wesley Iberoamericana, (1993), Pg 113.
- [9] G. G. Macfarlane and V. Roberts, "Infrared Absorption of Silicon Near the Lattice Edge", Physics Review, 98 (1955), Pg 1865.
- [10] G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington, and V. Roberts, "Fine Structure in the Absorption-Edge Spectrum of Ge", Physics Review, 108 (1957), Pg 1377.
- [11] H. A. Weakliem and D. Redfield "Temperature dependence of the optical properties of silicon" Journal Applied Physics, 50 (1979), Pg 1491.
- [12] G. E. Jellison, Jr and D. H. Lowndes, "Optical absorption coefficient of silicon at 1,152  $\mu\text{m}$  at elevated temperatures", Applied Physics Letter, 41 (1982), Pg 594.
- [13] H. J. Eichler, F. Massmann, E. Biselli, K. Richter, M. Glotz, L. Konetzke and X. Yang, "Laser induced free-carrier and temperature gratings in silicon, Physical Review B, 36 (1987), Pg 3247.

Referencias.

- [14] J. C. Sturm, P. M. Garona and P. V. Schwartz, "Temperature control of silicon-germanium alloy epitaxial growth on silicon substrates by infrared transmission", *Journal Applied Physics*, 56 (1990), Pg 69.
- [15] J. Nulman, S. Antonio and W. Blonigan, "Observation of silicon wafer emissivity in rapid thermal processing chambers for pyrometric temperature monitoring", *Applied Physics letter*, 56 (1990), Pg 2513.
- [16] John. M. Essick and Richard T. Mather "Characterization of a bulk semiconductor's band gap via a near-absorption edge optical transmission experiment", *American Journal Physics*. 61 (1993), Pg 646.
- [17] P. Vandenabeele and K. Maex, "Influence of temperature and backside roughness on the emissivity of Si wafers during rapid thermal processing", *Journal Applied Physics*, 72 (1992), Pg 5867.
- [18] Ralf B. Bergmann "Optical in situ monitoring of solid phase crystallization of amorphous silicon", *Journal of Crystal Growth*, 165 (1996), Pg 341.
- [19] H. Rogne, P. T. Timans and H. Ahmed "Infrared absorption in silicon at elevated temperatures" *Applied physics letter*, 69 (1996), Pg 2190.
- [20] S. M. Sze, "Physics Semiconductor Devices", 2<sup>a</sup> Edition, John Wiley & Sons, (1981), Pg 24.

Referencias.

- [21] Jasprit Singh, "Semiconductor device, Basic principles", John Wiley & Sons, Inc, (2001), Pg 114.
- [22] P. J. Timans, "Emissivity of silicon at elevated temperatures" Journal Applied Physics, 74 (1993), Pg 6353.
- [23] K. G. Svantesson, "Determination of the interband and the free carrier absorption constants in silicon at high-level photoinjection", Journal Applied Physics. 12 (1979), Pg 425.
- [24] H. J. Eichler, F. Massmann, E. Biselli, K. Richter, M. Glotz, L. Konetzke, and X. Yang, "Laser-induced free-carrier and temperature gratings in silicon", Physics Review. B, 36 (1987), Pg 3247.
- [25] K. G. Svantesson and N G Nilsson, "Determination of the temperature dependence of the free carrier and interband absorption in silicon at 1.06 $\mu\text{m}$ ", Journal Applied Physics. 12 (1979), Pg 3837.
- [26] S. M. Sze, "Semiconductor Divices Physics and Technology", John Wiley & Sons, (985), Pg 26.
- [27] C. D. Thurmond, "The Standard Thermodynamic Functions for the Formation of Electrons and Holes in Ge, Si, GaAs, and GaP", Journal of the Electrochemical Society, 122 (1975), Pg 1133.

- 
- [28] T. Sató, "Spectral Emissivity of Silicon", JPN Journal Applied Physics, 6 (1966), Pg 339.
- [29] R. J. Collins and H. Y. Fan, "Infrared lattice absorption bands in germanium, silicon and diamond", Physical Review, 93 (1954), Pg 674.
- [30] D. A. Kleinman and W. G. Spitzer, "Infrared lattice absorption of GaP", Physical Review, 115 (1960), Pg 110.
- [31] J. C. Sturm and C. M. Reaves, "Silicon Temperature Measured by Infrared Absorption: Fundamental Processes and Doping Effects", IEEE Transactions on Electron Devices, 39 (1992), Pg 81.
- [32] G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington and V. Roberts, "Fine structure in the absorption-edge spectrum of Si", Physical Review, 111 (1958), Pg 1245.
- [33] C. C. Lee and H. Y. Fan, "Two-photon absorption with exciton effect for degenerate valence bands", Physics Review, B 9 (1974), Pg 3502.
- [34] D. K. Schroder, R. Noel Thomas and John C. Swartz, "Free carrier absorption in silicon" IEEE Journal of Solid-State circuits, SC-13 (1978), Pg 180.

- [35] N G Nilsson and K G Svantesson, "The role of free carrier absorption in laser annealing of silicon at 1.06 $\mu\text{m}$ ", Journal Applied Physics.13 (1980), Pg 39.
- [36] G. E. Jellison, Jr., F. A. Modine, C. W. White, R. F. Wood and R. T. Young, "Optical properties of heavily doped silicon between 1,5 and 4,1 eV", Physical Review Letters, 46 (1981), Pg 1414.
- [37] G. E. Jellison, Jr. and F. A. Modine, "Optical functions between 1,7 and 4,7 eV at elevated temperatures", Physical Review B, 27 (1983), Pg 7486.
- [38] J. M. Moison, F. Barthe and M. Bensoussan, "Laser-induced nonlinear absorption in silicon: Free-carrier absorption versus thermal effects" Physical Review B, 46 (1983), Pg 3611.
- [39] R. A. Soref and Brian R. Bennett, "Electrooptical effects in silicon", IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-23 (1987), Pg 123.
- [40] G. Chen, R. B. Fair and T. Borca-Tausiuc, "Photon effect on radioactive properties of silicon during rapid thermal processing" Journal Applied Physics, 82 (1997), Pg 830.
- [41] K. Sasaki, M. M. Rahman and S. Furukawa, "An Amorphous SiC:H Emitter Heterojunction Bipolar Transistor", IEEE Electron Device Letters, 6 (1985), Pg 311.

Referencias.

- [42] R. B. Iverson and R. Reif, "Recrystallization of amorphized polycrystalline silicon films on  $\text{SiO}_2$ : Temperature dependence of the crystallization parameters". Journal Applied Physics, 62 (1987), Pg 1675.
- [43] T. Suggi, T. Ito, Y. Furumura, M. Doki, F. Mieno and M. Maeda, "a-SiC/Si heterojunction bipolar transistor with high current gain", IEEE Electron Device Letters, 9 (1988), Pg 87.
- [44] Gang Liu and S. J. Fonash, "Selective area crystallization of amorphous silicon films by low-temperature rapid thermal annealing", Applied Physics Letter, 55 (1989), Pg 660.
- [45] H. Matsuura, "Hydrogenated amorphous-silicon/crystalline-silicon heterojunctions: Properties and applications", IEEE Transactions On Electron Devices, 36 (1989), Pg 290.
- [46] H. Matsumura, "Study on catalytic chemical vapour depositions method to prepare hydrogenated amorphous silicon", Journal Applied Physics, 65 (1989), Pg 4396.
- [47] A. Kohno, T. Sameshima, N. Sano, M. Sekiya, H. Hara, "High performance poly-Si TFTs fabricated using pulsed laser annealing and remote plasma CVD with low temperature processing", IEEE Transactions on Electron Devices, 42 (1995), Pg 251.

Referencias.

[48] Chau-Hong Kuo, In-Cha Hsieh, and Dieter K. Schroder, George N. Maracas, Sheau Chen, “ Ex situ ellipsometry characterization of excimer laser annealed amorphous silicon thin films grown by low pressure chemical vapor deposition”, Applied Physics Letter, 71 (1997), Pg359.

[49] A. Orpella, D. Bardés, R. Alcubilla, L. F. Marsal and J. Pallares, “In-situ-Doped Amorphous Si<sub>0,8</sub>C<sub>0,2</sub> Emitter Bipolar Transistors”, IEEE Electron Device Letters, 29 (1999), Pg 1741.

[50] L. F. Marsal, A. Orpella, J. Pallares ,D. Barde´s, R. Alcubilla, and X. Correig, “Analysis of conduction mechanisms in annealed n-Si<sub>12</sub> xCx:H/ p-c-Si heterojunction diodes for different doping concentrations”, Journal of Applied Physics, 85 (1999), Pg 1216.

[51] K. Pangal, T. H. Buyuklimanli, J. C. Sturm and S. Wagner, “Hydrogen plasma enhanced crystallization of hydrogenated amorphous silicon films”, Journal of Applied Physics, 20 (1999), Pg 818.

[52] M. Hatano, K. Suzuki, P. Costas, S. M. Grigoropoulos, and M. Lee, “Excimer laser-induced temperature field in melting and resolidification of silicon thin films”, Journal of Applied Physics, 87 (2000), Pg 36.

[53] Ching-Lin Fan, Mao-Chien Chen and Yith Chang, “A novel twp-step annealing for the fabrication of high perfonance low temperature poly-Si TFTs”, Journal of Electrochemical Society, 150 (2003), Pg 178.



Referencias.

- [54] P. Hashemi, J Derakhshandeh, S. Mohajerzadeh, M. D. Robertson, J. C. Bennett, A. Shayan Arani and A. Afzali-Kusha, "Characterization of low-temperature stress induced crystallization of a-Si on flexible glass substrates by transmission electron microscopy and raman spectroscopy", IEEE, (2005), Pg 326.
- [55] F. Kail, A. Hadjadj, P. Roca I Cabarrocas, "Hydrogen diffusion and induced-crystallization in intrinsic and doped hydrogenated amorphous silicon films" Thin Solid Films, 427 (2005), Pg 126.
- [56] Jun-Dar Hwang, Jyh-Yeu Chang and G. J. Chen, "Two-step annealing for nickel-induced crystallization of amorphous silicon films, Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005), Pg 487.
- [57] B. Garcia, M. Estrada, F. Cruz-Gandarilla, M. N. P. Carreno, I. Pereyra, "Differences in the laser annealing of a-Si:H and a-SiC films", Proceedings of the Fifth IEEE International Caracas Conference on Devices, Circuits and Systems, 1 (2004), Pg164.
- [58] Sukti Hazra, Isao Sakata, Mitsuyuki Yamanaka, and Eiichi Suzuki, "Evolution of an amorphous silicon network from silicon paracrystallites studied by spectroscopic ellipsometry", Physical Review B, 29 (2004),Pg 235.

Referencias.

- [59] Yeu-Long Jiang, Yung-Chih Chang, "Rapid crystallization of a-Si:H films with various silicon-to-hydrogen bonding configurations using rapid energy transfer annealing" *Thin Solid Films*, 500 (2006), Pg 316.
- [60] J. Tauc, R. Grigorovinci and A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium", *Physics of Status Solid*, 15 (1966), Pg 627.
- [61] A. Orpella, "Fabricación, Caracterización y Modelado de Transistores Bipolares Con Emisores de Silicio-Carbono Amorfo Recocido", Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona-España (1999).
- [62] I. Matin, "Silicon surface passivation by plasma Enhanced chemical vapor deposited amorphous silicon carbide films" Tesis Doctoral, Universidad Politecnica de Catalunya, (2002).
- [63] P. Roca i Cabarrocas, "Plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon thin films for large area electronics", *Solid State and Materials Science*, 6 (2002), Pg 439.
- [64] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", *Journal Physics E*, 16 (1983), Pg 1214.
- [65] A. B. Jaballah, M. Hassen, M. Hajji, "Chemical vapour etching of silicon and porous silicon: silicon solar cells and micromachining applications", *Physica Status Solidi A*, 202(8) (2005); Pg 1606.

- [66] I. Solomon, M. P. Schimidt and H. Tran-Quoc, "Selective low-power plasma decomposition of silane-methane mixtures for the preparation of methylated amorphous silicon", *Physical Review B*, 38 (1988), Pg 9895.
- [67] A. Orpella, I. Martín, M. Vetter, J. Puigdollers, C.Voz, R. Ferre, M. Garind And R. Alcubilla, "Phosphorous-Diffused silicon solar cell emitters with plasma enhanced chemical vapour deposited silicon carbide. *Solar Energy Material Solar Cells*, 87 (2004), Pg 667.
- [68] K. Feenstra, R. E. I. Schropp, W. F. Van-der-Weg, "Deposition of Amorphous Silicon Films by Hot-Wire Chemical Vapor Deposition". *Journal Applied Physics*. 85 (1999), Pg 6843.
- [69] F. Demichelis, C. F. Pirri and E. Tresso, "Microcrystallization Formation in Silicon Carbide Thin films". *Philosophical Magazine. Pt.B. Structural, Electronic, Optical and Magnetic Properties*. 66 (1992), Pg. 135.
- [70] Robertson, R. M., "Hot-Wire Chemical Vapor Deposition of Silicon from Silane: Effect of Process Conditions", Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Delaware, (1985).
- [71] J. Kinicki, " Amorphous & Microcristalline Semiconductor Devices. Volume II: Materials and Devices Phycis, Ed. Artech House", London, (1992).

Referencias.

- [72] I. Martín, M. Vetter, A. Orpella, J. Puigdollers, A. Cuevas y R. Alcubilla, "Surface passivation of p-Type crystalline Si by plasma enhanced chemical vapor deposited amorphous SiCx:H films", *Applied Physics Letters*, 79 (2001), Pg 2199.
- [73] A. Orpella, J. Puigdollers, D. Bardés, R. Alcubilla, L.F. Marsal, J. Pallarès, "Fabrication and characterization of in-situ doped a-Si<sub>0.8</sub>C<sub>0.2</sub> emitter bipolar transistors", *Solid State Electronics*, 44 (2000), Pg.1543.
- [74] I. Martín, M. Vetter, A. Orpella, C. Voz, J. Puigdollers, R. Alcubilla, 17th EPSEC Proc, Vol.3, (2002), Pg 2954.
- [75] K. Pangal, "Hydrogen-Plasma-Enhanced Crystallization of Hydrogenated Amorphous Silicon Films: Fundamental Mechanisms and Applications", Princeton University, Thesis doctoral, (1999).
- [76] M. T. Perez-Prado, J. J. Vlassak, "Microstructural evolution in electroplated Cu thin films", *Scripta Materialia*, 27 (2002), Pg 817.
- [77] S. Peters, "Rapid Thermal Processing of Crystalline Silicon Materials and Solar Cells", Universität Konstanz Fachbereich Physik, Thesis doctoral, mündlichen Prüfung, (2004).
- [78] D. H Lowndes, J. W. Clean, W. H. Christie, R. E. Eby, G. E. Jellison, J. Narayan, R. D. Westbrook and R. F. Wood, "Pulsed excimer laser annealing of ion implanted silicon: Characterization and solar cell fabrication", *Applied Physics Letter*, 41 (1982), Pg 938.

---

[79] G. Harbeke, "Polycrystalline semiconductor physical properties and applications", Springer-Verlag, Berlin, (1995), Pg 185.

[80] P. Roca i Cabarrocas, "Plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon thin films for large area electronics", Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6 (2002), Pg 439.

[81] B. Equer, P. Roca i Cabarrocas, J. Robertson, R. Buerkle, "Thin Film Materials for Large Area Electronics", EMRS Symposia Proceedings 103. Thin Solid Films (2001);Pg 383:

[82] F. Kail, T. A. Hadjadj, P. Roca i Cabarrocas, "Hydrogen diffusion and induced-crystallization in intrinsic and doped" Thin Solid Films, 487 (2005), Pg 40.

[83] Xiang-Zheng Bo, Nan Yao, J. C. Sturm, "Large-grain polycrystalline silicon films with low intragranular defect density by low-temperature solid-phase crystallization without underlying oxide", Journal of Applied Physics, 91 (2002) 2910.

[84] P. Roura, J. Farjas, Chandana Rath, J. Serra-Millares, E. Bertran and P. Roca, I. Cabarrocas, "Calorimetry of dehydrogenation and dangling-bond recombination in several hydrogenated amorphous silicon materials", Physical Review B, 73 (2006), Pg 08523-01.

- [85] A. Hadjadj, P. St'ahel, V. Paret, J. C. Martin, P. Roca I cabarrocas, and Y. Bounouch, "Optimum doping level in a-Si:H and a-SiC:H materials", *Journal Applied Physics*, 83 (1998), Pg 830.
- [86] R. B. Wehrspohn, M. J. Powell, S. C. Deane, P. Roca i Cabarroca and D. French, "Dangling-Bond defects state creation in microcrystalline silicon thin-film transistor", *Applied Physics Letters*, 77 (2000), Pg 750.
- [87] M. Vetter, I. Martín, A. Orpella, C. Voz, J. Puigdollers and R. Alcubilla, "Characterization of a-SiC<sub>x</sub>:H films for c-Si surface passivation", *Materials Research Society*, 715 (2002), Pg 539.
- [88] Yeon-Gon Mo, R. O. Dillon, and P. G. Snyder, "Visible and infrared photochromic properties of amorphous WO<sub>3</sub> x films", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 17(1999), Pg 2933.
- [89] A. A. E. Stevens, W. M. M. Kessels, M. C. M. van de Sanden, and H. C. W. Beijerinck, "Amorphous silicon layer characteristics during 70–2000 eV Ar<sup>+</sup>-ion bombardment of Si(100)", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 24(2006), Pg 1933.
- [90] S. Abdesselem, M. S. Aida, N. Attaf, A. Ouahab, "Growth mechanism of sputtered amorphous silicon thin films" *Journal of Applied Physics*, B. (2006) Pg. 33.

- 
- [91] W. Spitzer and H. Y. Fan, "Infrared Absorption in *n*-Type Silicon", *Physics Review*, 108 (1957), Pg 268.
- [92] T. Sakurai and T. Sató, "Temperature dependence of vibrational spectra in calcite by means of emissivity measurement", *Physical Review B*, 4 (1971), Pg 583.
- [93] G. E. Jellison, Jr. and F. A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region", *Applied Physics Letter*,. 69 (1996), Pg 371.
- [94] A. Hadjadj, P. St'ahel, P. Roca i Cabarrocas, V. Paret, Y. Bounouh, and J. C. Martin, "Optimum doping level in a-Si:H and a-SiC:H materials ", *J. Appl. Phys.* 83, (1998), Pg 830.
- [95] Yeu-Long Jiang, Yung-Chih Chang, "Rapid crystallization of a-Si:H films with various silicon-to- hydrogen bonding configurations using rapid energy transfer annealing" *Thin Solid Films*, 500 (2006), Pg 316.
- [96] Miltiadis K. Hatalis and David W. Greve, "Large grain polycrystalline silicon by low-temperature annealing of low-presure chemical vapour deposition amorphous silicon films", *Journal Applied Physics*, 63 (1988), Pg 2260.

Referencias.

- [97] A. Yin and S. J. Fonash, "Oxygen plasma enhanced crystallization of a-Si for low thermal budget poly-si TFTs on corning 7059 glass", IEEE, 15 (1993), Pg 93.
- [98] Melvin Arami, "Granulation phase change and microstructure: Kinetic of phase change III". Journal Chemical Physics, 9 (1941), Pg 177.
- [99] S S Kubakaddi and B G Mulimani, "Free-carrier absorption in semiconducting quantum well wires", Journa of Physics C: Solid States Physiscs, 18 (1987), Pg 6647.
- [100] T. F. Bogges, Jr, M. K. Bohnert, K. Mansour, C. Steven. and L. A. Lsmirl, "Simultaneous Measurement of the TWQ-Coefficient and Free-Carrier Cross Section Above the Bandgap of Crystalline Silicon", IEEE Journal of Quantum Electronics, 22 (1996), Pg 360.



## INDICE

<b>1. Introducción.....</b>	<b>5</b>
<b>2. Equipo de medida de transmisión óptica a altas temperaturas.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1. Estado del arte.....</b>	<b>9</b>
2.1.1. Fundamento físico del equipo de transmisión óptica.....	9
2.1.2. Antecedentes.....	11
<b>2.2. Equipo de medición óptica.....</b>	<b>15</b>
2.2.1. LED.....	16
2.2.2. Detector.....	19
2.2.3. Amplificador Lock-in.....	21
2.2.4. Horno.....	22
<b>2.3. Prueba de funcionamiento del equipo.....</b>	<b>24</b>
<b>3. Absorción del c-Si a altas temperaturas.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1. Estado del arte.....</b>	<b>27</b>
3.1.1 Absorción banda a banda.....	27
3.1.2. Absorción por cargas libres.....	32
3.1.3. Coeficiente de absorción óptica en el c-Si.....	35

---

3.1.4.	Cálculo del coeficiente de absorción óptico a partir de medidas de transmisión.....	37
<b>3.2</b>	<b>Antecedentes.....</b>	<b>38</b>
<b>3.3</b>	<b>Experimentos y resultados.....</b>	<b>44</b>
3.3.1	Medida in-situ de la transmisión óptica del c-Si a alta temperatura.....	44
3.3.2	Medida in-situ de $\alpha_T$ de c-Si a altas temperaturas.....	45
3.3.3	Ajuste del $\alpha_T$ medido con el espectro de un LED.....	47
3.3.4.	Comparación del resultado obtenido con otros autores.....	54
<b>4.</b>	<b>Cristalización de capas de a-SiC<sub>x</sub>:H .....</b>	<b>57</b>
4.1.	<b>Antecedentes.....</b>	<b>58</b>
4.2.	<b>Fabricación de a-SiC<sub>x</sub>:H .....</b>	<b>66</b>
4.1.1.	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD).....	66
4.1.2.	Cristalización de capas a-SiC <sub>x</sub> :H.....	70
<b>4.3.</b>	<b>Experimentos y resultados.</b>	
	<b>“Confirmación de la cristalización de capas a-SiC<sub>x</sub>:H”.....</b>	<b>74</b>
4.3.1.	Medidas con Fourier Transformed Infrared.....	74
4.3.2.	Investigación de la formación de nano-cristales de silicio con el recocido en estructuras de a-SiC <sub>x</sub> /c-Si.....	76
4.3.3.	Medidas de difracción de rayos-X.....	82
4.3.4.	Medida de la fase de cristalización por reflexión en el rango de la ultravioletas UV.....	87
4.3.5.	Supervisión de la fase de cristalización con medidas in-situ de transmisión óptica.....	88
<b>5.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>94</b>

---

<b>6. Referencias.....</b>	<b>101</b>
<b>7. Publicaciones relacionadas a esta tesis.....</b>	<b>108</b>
<b>8. Anexos.....</b>	<b>120</b>

## Capítulo 1

### Introducción.

La difusión de fósforo en tubos de cuarzo utilizando  $\text{POCl}_3$  como fuente gaseosa es el método estándar en la fabricación de emisores tipo n en obleas de silicio cristalino (c-Si) tipo p para células solares y transistores bipolares [1] [2], Este proceso es de tipo "batch" y por eso es difícil de aplicar a una producción de escala muy grande como en un futuro será el caso de las células solares. Además el proceso tiene el inconveniente de la formación de vidrio de fósforo en la superficie del silicio. Este vidrio normalmente se tiene que quitar mediante un ataque húmedo en ácido fluorhídrico [3]. Una forma alternativa de fabricar un emisor tipo n es el depósito de una capa fina (p. ej. 50 nm) de carbono de silicio amorfa dopada con fósforo mediante la técnica de *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) y recocer esta capa a temperaturas alrededor de 800 °C durante unos minutos (p. ej. 15 min) [4]. Durante el recocido el fósforo difunde en el c-Si y forma una unión pn y a la vez la capa amorfa de carbono de silicio

cristaliza en parte. Así se forma un interfaz entre el silicio y la capa con buena pasivación dando como resultado emisores de alta calidad [4]. La técnica de PECVD permite en tiempos cortos depositar sobre grandes áreas material amorfo. Por este motivo resulta adecuada para la fabricación a gran escala de células solares. Empleando estructuras de diseño simples se pueden obtener células solares con un rendimiento del 10-15% [5] y transistores bipolares de alta calidad [6] [7]. Para mejorar el comportamiento de estos dispositivos es importante entender en detalle el proceso de cristalización de la capa de carbono de silicio y la difusión de fósforo durante el recocido.

Con este objetivo se ha diseñado, construido e instalado un equipo de transmisión óptica de bajo coste. Utilizando la luz emitida por un LED comercial ( $\lambda \approx 1,2-1,6 \mu\text{m}$ ) y un detector ( $\lambda \approx 0,8-1,7 \mu\text{m}$ ). Un horno con tubo de cuarzo para realizar medidas in-situ de transmisión óptica a altas temperaturas  $< 900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las medidas realizadas permitirán caracterizar el proceso de absorción óptica del c-Si en el que intervienen diferentes mecanismos que se activan dependiendo de la energía del fotón y de la temperatura. Adicionalmente se podrá determinar la temperatura en el sustrato de c-Si. De este punto nace la idea de monitorizar in-situ el proceso de recocido de la capa de a-SiC<sub>x</sub>:H/c-Si controlando la fase de cristalización y la difusión. Los cambios en el gap que ocasiona el recocido en la capa amorfa durante el proceso de cristalización se ven reflejados en las propiedades ópticas de la capa (índice de refracción y coeficiente de extinción) [3].

El capítulo 2 trata de la fabricación y puesta a punto del equipo de medida óptica a alta temperatura. De los componentes que lo conforman describiendo las características del LED, Detector, Amplificador lock-in, horno de tres zonas de temperatura.

## Introducción.

El capítulo 3 trata del cálculo teórico del coeficiente de absorción del c-Si, los mecanismos fundamentales que intervienen en el proceso y el efecto de la temperatura del sustrato de c-Si. Se amplía la teoría al cálculo del coeficiente de absorción para el espectro de emisión de un LED.

Capítulo 4 trata del estudio de los cambios de las propiedades ópticas de la capa a-SiC<sub>x</sub>:H intrínsecas y dopadas con fósforo después del recocido aplicando el modelo de oscilador de Lorentz a medidas ópticas de infrarrojo (FTIR) y el contenido de hidrógeno en la capa amorfa. Se confirma la cristalización de las capas de a-SiC<sub>x</sub>:H intrínseca y dopadas con fósforo mediante diferentes técnicas (in-situ y ex -situ) como Difracción de rayos X (XRD), reflexión en el rango del ultravioleta (UV), SEM y empleando el equipo de medición óptica construido en esta tesis.

Capítulo 5 trata de las conclusiones arrojadas en lo largo del desarrollo de la tesis, la aplicación que puede tener el equipo construido en futuras líneas de trabajo en las que se combinen la transmisión óptica y la temperatura.



**Sistema de medida de la transmisión óptica de bajo  
coste con LED a 1,45  $\mu\text{m}$ : obtención del coeficiente  
de absorción del c-Si a altas temperaturas y  
monitorización in-situ de la recristalización de  
capas a-SiC<sub>x</sub>:H sobre c-Si**

**Tesis doctoral presentada para la obtención del título de doctor**

**Ivaldo Torres Chávez**

**Directores: Michael Vetter  
Josep Pallarés**

**Tarragona 2006**

*A mi hijo*  
*Jesús David Torres Vanegas*



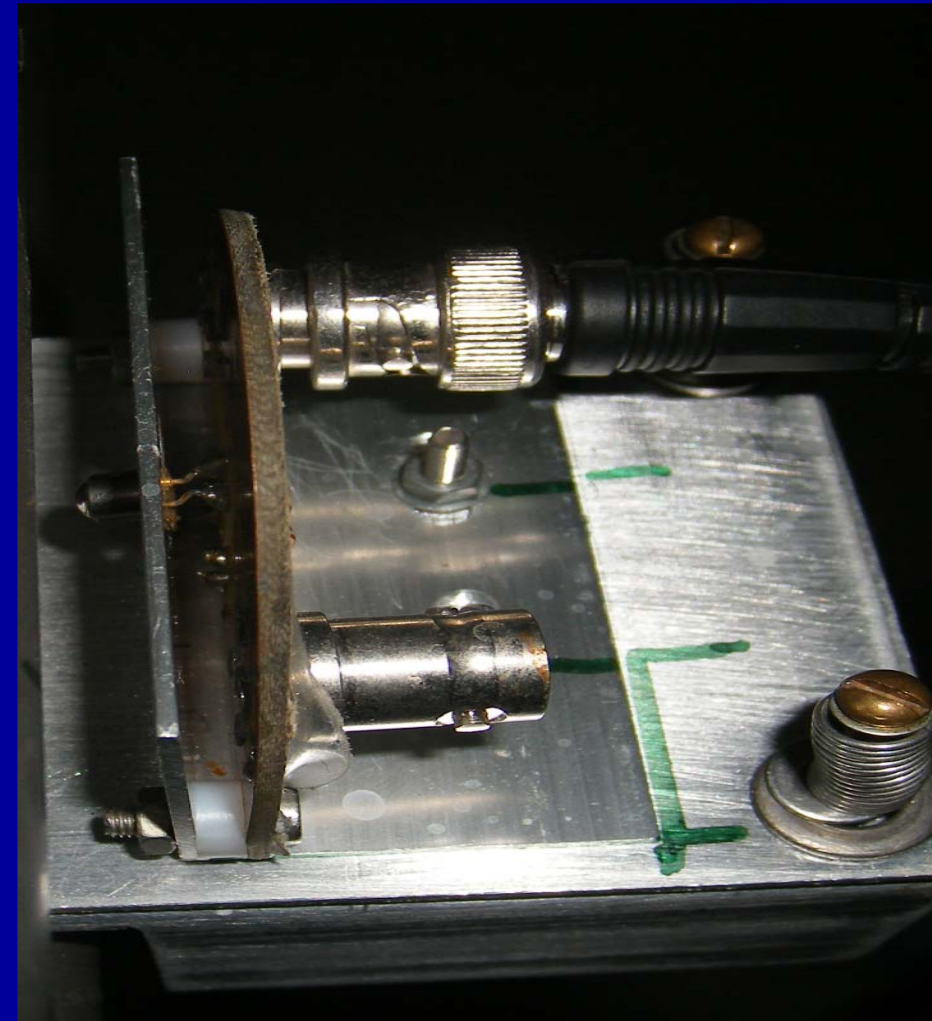
## de absorción del c-Si a altas temp monitorización in-situ de la recristalización a-SiCx:H sobre c-Si

Ivaldo Torres Chávez nació en Magangué Colombia. En 2002 recibe el título de Ingeniero Electrónico con la Universidad de Pamplona (Col.) en 2004 adquirió el título de Diplomado de Estudios Avanzados (DEA) con la Universidad Rovira i Virgili (Esp.). En 2006 se recibe como Doctor en Ingeniería Electrónica con la Universidad Rovira i Virgili (Esp.).

Catedrático de la Universidad de Pamplona (Col.) Ha llevado a cabo numerosos trabajos y proyectos de investigación. Autor y colaborador de un buen número de publicaciones y conferencias.

de la medida de la transmisión óptica de bajo coste con LED a 145 µm: obtención del coeficiente de absorción del c-Si a altas temperaturas y monitorización in-situ de la recristalización de capas a-SiCx:H sobre c-Si

Ivaldo Torres Chávez



Ivaldo Torres Chávez