

# ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES DE SILÍCIO PROCESSADOS POR FEIXE DE ELÉTRONS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES<sup>1</sup>

Fábio Ramanery<sup>2</sup>  
Eduardo Perini Muniz<sup>3</sup>  
Elenice Cavichioli Borba<sup>4</sup>  
Paulo Eugênio Oliveira<sup>5</sup>  
José Roberto Tavares Branco<sup>6</sup>

## Resumo

O objetivo deste trabalho é investigar o efeito da assistência do plasma Ar/H<sub>2</sub> durante a evaporação a vácuo nas propriedades de filmes de Si depositados no substrato de aço-inox AISI 304. Os parâmetros, tempo, temperatura, potência e pressão, 60 minutos, 225°C, 720W e 2.3x10<sup>-3</sup>mbar respectivamente, foram mantidos fixos durante o processamento por feixe de elétrons e por feixe de elétrons assistido a plasma. Após a deposição a presença de impurezas e espaços vazios nos filmes (voids) foi estudada por meio de medidas com espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIRS - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). A topologia da superfície foi investigada por microscopia de força atômica (MFA) e a estrutura do filme por espectroscopia de espalhamento Raman. Os resultados de MFA e espectroscopia de espalhamento Raman evidenciaram que o uso da assistência a plasma influenciou significativamente o espalhamento e a rugosidade do filme amorfo.

**Palavras-chave:** Feixe de elétrons; Filmes finos; Plasma.

<sup>1</sup> 60º Congresso Anual – Internacional - 25 a 28 de julho de 2005 – Minas Centro – Belo Horizonte – MG - Brasil

<sup>2</sup> Engenheiro Metalúrgico pela Universidade Federal de Minas Gerais

<sup>3</sup> Doutor em Físico-Química pela Universidade de São Paulo - USP

<sup>4</sup> Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal Santa Catarina -UFSC

<sup>5</sup> Doutor em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal de Minas Gerais -UFMG

<sup>6</sup> Doutor em Metallurgical Engineering Colorado School of Mines, C.S.M., Estados Unidos. Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfície – LEMS. CETEC -Belo Horizonte-MG-Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Em nosso grupo o processo de deposição de filmes finos de Si faz parte de um programa de pesquisa para a produção de células solares fotovoltaicas cujo objetivo principal é a produção de energia a baixo custo associada a uma política ambiental correta. Nesse sentido os pré-requisitos de nossa pesquisa são dirigidos para a produção de filmes finos de Si depositados a baixa temperatura em substratos baratos como vidro, vidro soda-lima e aço inox, com alta taxa de deposição e uma metodologia que possa ser transferida para a fabricação em larga escala.

A deposição do silício em substratos a baixa temperatura é vantajosa no sentido de diminuir as tensões devido à expansão térmica e a difusão de impurezas no filme a partir do substrato. No entanto, a temperatura baixa de processamento associa-se a uma menor taxa de deposição e uma menor qualidade do material devido ao menor tamanho de grão. Esse último fator é considerado particularmente relevante (DIRANI, *et al.*, 2000, p.273) uma vez que governa as propriedades elétricas determinando a escolha do projeto elétrico da célula solar (DIRANI, *et al.*, 2000, p.273, BERGMANN, 1999, p. 194).

A melhoria dos filmes finos de Si depositados a baixa temperatura tornou-se um grande desafio para a comunidade de pesquisadores em células fotovoltaicas de baixo de custo (LECONTE, *et al.*, 2002, p.87). Os filmes são produzidos por deposição química de vapor (CVD) ou por deposição física de vapor (PVD) assistido ou não por plasma. Os filmes produzidos pelas técnicas acima e suas variantes apresentam diferentes características devido aos diferentes mecanismos de deposição (LECONTE, *et al.*, 2002, p.87, GALLAGHER, 1988, p.31, PERRIN, *et al.*, 1999, p.114).

Entre os processos de deposição física de vapor (PVD), a deposição por feixe de elétrons (*e-beam*) é uma técnica pouco utilizada na produção de células fotovoltaicas (GOEDICKE, *et al.*, 1994, p.799, NEUGEBAUER, 1970, MALHOTRA e NEUDECK, 1976, p.47), nesse sentido um trabalho sistemático vem sendo realizado para investigar as propriedades dos filmes finos de silício produzidos por feixe de elétrons.

Neste estágio inicial de nosso trabalho estamos correlacionando a morfologia da superfície e a composição dos filmes finos de Si depositados em aço inox sob três diferentes condições:

- feixe de elétrons (amostra 417);
- feixe de elétrons assistido a plasma de Ar (amostra 418);
- feixe de elétrons assistido a plasma de Ar/H<sub>2</sub> (amostra 422).

As técnicas utilizadas para a investigação foram microscopia de força atômica (MFA), espalhamento e espectroscopia de reflexão - absorção no infravermelho.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras utilizadas neste estudo foram processadas em uma câmara de deposição física de vapor com volume de 640 litros. Os parâmetros de deposição utilizados foram: temperatura de 225°C, pressão de  $2.3 \times 10^{-3}$  mbar, potência de 720W e tempo de deposição de 60 minutos em três deposições

distintas: feixe de elétrons, feixe de elétrons assistido por plasma de Ar e feixe de elétrons assistido por plasma de Ar/H<sub>2</sub> na proporção 80 e 7.5 cm<sup>3</sup>/s, respectivamente. O alvo foi uma amostra de silício tipo *p* dopado com boro. Anterior ao tratamento as amostras foram limpas por plasma de Ar pelo tempo de 15 minutos a temperatura de 300°C.

A rugosidade da superfície do filme foi determinada pelo microscópio de força atômica (MFA) modelo Dimension 3000 com controlador Nanoscope IIIa (Digital Instruments). Os resultados da rugosidade são considerados com base na raiz quadrática média (rms). Como a rms da rugosidade é dependente do comprimento de varredura, os resultados são comparados entre iguais áreas. As imagens no MFA foram analisadas no modo de contato intermitente (*“Tapping Mode”*) utilizando uma sonda comercial de silício.

A análise da cristalinidade da amostra foi realizada através de espectroscopia de espalhamento Raman. O laser usado na experimentação foi de 10 mW e comprimento de onda de 631 nm. A região espectral analisada foi de 300 a 700. cm<sup>-1</sup>.

Os espectros de reflexão – absorção no infravermelho foram medidos em um espectrômetro de transformada de Fourier, DA 8 da BOMEM, um acessório de reflexão com ângulo variável Harrick – VRA - RMA – 2DG foi empregado para incidir a luz sobre a amostra com um ângulo de incidência de 75°.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

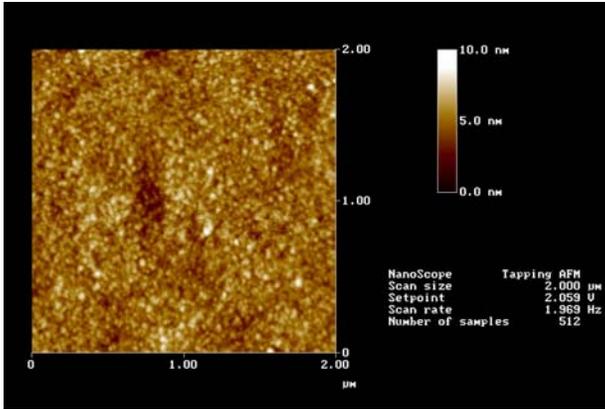
No processo de deposição a topologia característica do processo é representada na Fig. 1 à esquerda pelas amostras; (a). 417, (b) 418, e (c) 422. Abaixo das micrografias da superfície dos filmes de Si são apresentados os valores do resultado do cálculo da rugosidade (*R<sub>a</sub>*) no filme. No substrato sem o filme a medida de rugosidade foi de 0,30 nm.

Os resultados da MFA indicam que a assistência a plasma promove uma significativa redução na rugosidade. Esta descoberta é consistente com a esperada maior mobilidade atômica na superfície.

Na coluna à direita da Fig.1 são apresentados os espectros de espalhamento Raman dos filmes crescidos por diferentes deposições. A linha vertical no gráfico define a posição para o pico do silício cristalino (Si-c). Os resultados mostram um deslocamento da banda do Si para deslocamentos mais baixos indicando que os três filmes exibem um espectro típico de uma estrutura amorfa.

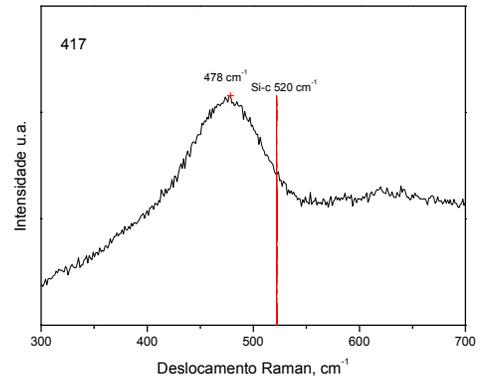
Na Fig. 2 são apresentados os três espectros superpostos evidenciando o maior espalhamento de luz pelos filmes produzidos com assistência a plasma (418 e 422). O espectro da amostra 417 mostra uma banda de espalhamento mais fraca, comparada às bandas de 422 e 418, e cujo centro corresponde à posição amorfa. O fraco sinal é um indicio de um maior grau de desordem no filme.

É bastante evidente que o uso da assistência a plasma influencia significativamente o espalhamento e rugosidade do filme. E estas propriedades dependem das condições de deposição.

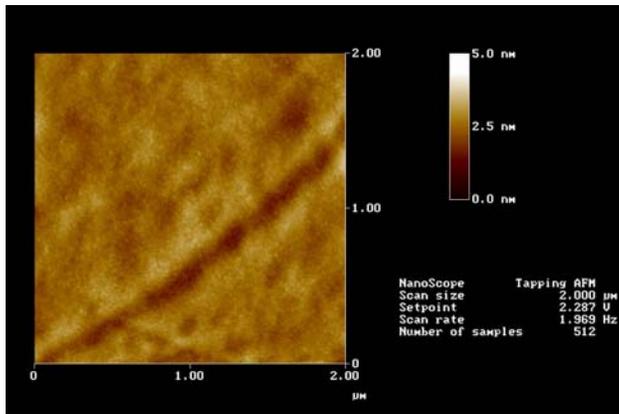


$R_a = 0,70 \text{ nm}$

(a)

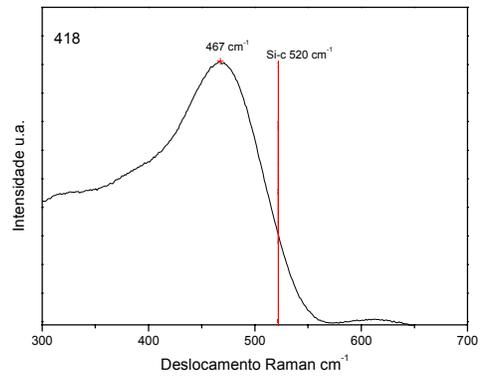


(d)

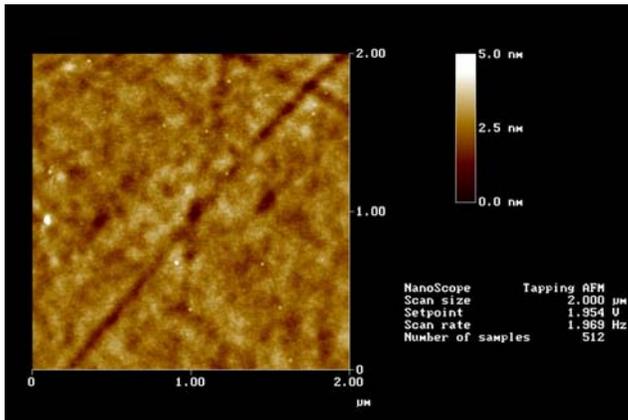


$R_a = 0,22 \text{ nm}$

(b)

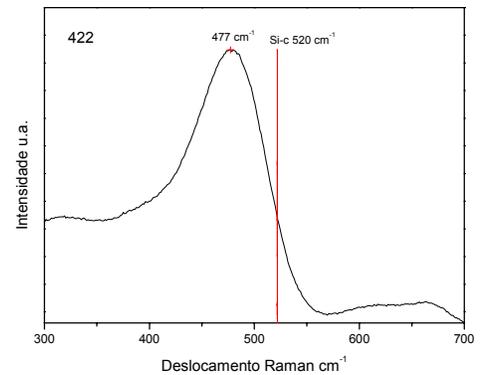


(e)



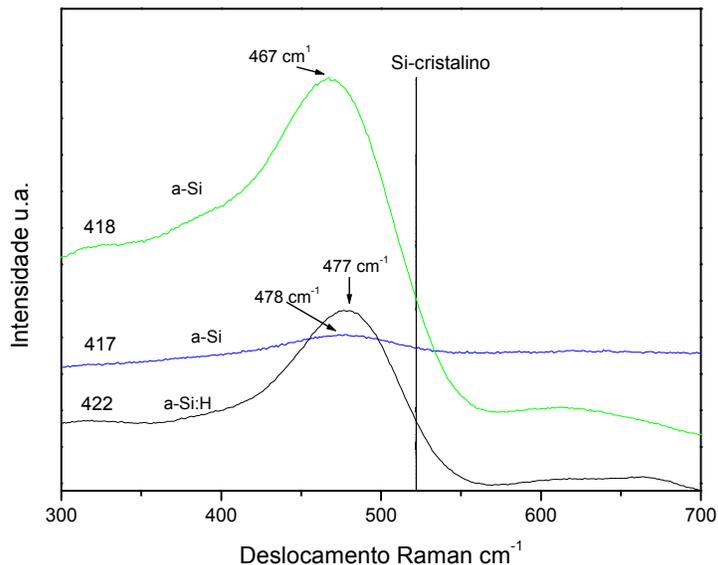
$R_a = 0,30 \text{ nm}$

(c)



(g)

**Figura 1.** Microscopia de força atômica dos filmes de Si (coluna à esquerda) e espectros de espalhamento Raman (coluna à direita) dos filmes por obtidos por diferentes deposições.



**Figura 2.** Superposição dos espectros de espalhamento característico das condições da deposição do filme de Si. O número seguido da seta indica o deslocamento do pico com relação ao Si cristalino ( $520\text{ cm}^{-1}$ ) indicado pela linha vertical.

Alem da espectroscopia de espalhamento Raman, a técnica de reflexão-absorção no infravermelho foi empregada devido a sua reconhecida utilidade no estudo de filmes finos (URBAN, 1993, p.384).

Neste trabalho apenas as bandas devido às ligações de carbono, hidrogênio e oxigênio com o silício serão estudadas. A posição e intensidade dos picos de absorção que constituem estas bandas depende, principalmente, das ligações entre átomos vizinhos (LUCOVSKY, 1982, p.165) o que permite uma melhor determinação das vibrações às quais estes picos de absorção correspondem. Alem disto, existe extensa literatura (URBAN, 1993, p.384, LUCOVSKY, 1982, p.165, KRCHO, 1997, LUCOVSKY, *et al.*, 1979, p.2064, RYOO, *et al.*, 1992, p.5393, SMETS, *et al.*, 2002, p.25, KEUDELL e ABELSON, 1997, p.3832) sobre os picos de absorção devido as ligações de carbono, hidrogênio e oxigênio com silício, e sua correspondência com as propriedades do filme. A Tabela 1 apresenta uma listagem de alguns dos picos de absorção para as impurezas do silício encontrados na literatura, com suas respectivas associações.

**Tabela 1.** Picos de absorção típicos do silício.

Grupo	Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Associação
SiH <sub>3</sub>	540 – 680	Si – H “rock” em R - SiH <sub>3</sub> (URBAN, 1993, p.384)
SiC	607	Carbono substituindo silício na rede cristalina (KRCHO, 1997).
SiH	640	“Wag” (SMETS, <i>et al.</i> , 2002, p.25)
SiH <sub>2</sub>	840 e 890	Si-H <sub>2</sub> “Scissors” dubleto (SMETS, <i>et al.</i> , 2002, p.25)
SiH <sub>3</sub>	862	Deformação simétrica do SiH <sub>3</sub> (LUCOVSKY, <i>et al.</i> , 1979, p.2064)
SiH <sub>3</sub>	907	Deformação degenerada do SiH <sub>3</sub> (LUCOVSKY, <i>et al.</i> , 1979, p.2064)
SiO, SiO <sub>2</sub> , SiOH	900 – 1300	Banda larga composta pela superposição de vários picos. Urban associa o trecho entre 1000 e 1130 com a ligação Si-O-Si (URBAN, 1993, p.384, LUCOVSKY, 1982, p.165, KRCHO, 1997, RYOO, <i>et al.</i> , 1992, p.5393)
SiH	1980 a 2030	Estiramento de SiH, associado ao hidrogênio fora de buracos na estrutura ou em buracos muito pequenos para ser considerados “voids” (LUCOVSKY, <i>et al.</i> , 1979, p.2064, SMETS, <i>et al.</i> , 2002, p.25, KEUDELL e ABELSON, 1997, p.3832)
SiH, SiH <sub>2</sub> , SiH <sub>3</sub>	2060 – 2160	Estiramento devido a hidrogênio nos buracos (“voids”) na estrutura (LUCOVSKY, <i>et al.</i> , 1979, p.2064, SMETS, <i>et al.</i> , 2002, p.25, KEUDELL e ABELSON, 1997, p.3832)

Há algumas bandas de absorção que são mais úteis ao trabalho realizado. Utilizamos a área total destas bandas no espectro normalizado (maior pico com intensidade um, outros picos com intensidades proporcionais) para servir como base de comparação entre as amostras. Estas áreas estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Área total das bandas de absorção devidas a algumas impurezas.

Amostra	Oxigênio <sup>a</sup>	Carbono <sup>b</sup>	Hidrogênio <sup>c</sup>	Estiramento de Si-H (fora dos “voids”)	Estiramento de Si-H, Si-H <sub>2</sub> , Si-H <sub>3</sub> (nos “voids”)
417	4.87	0.09	1.02	0.02	1.00
418	2.00	0.12	0.43	0.03	0.40
422	49.71	0.23	15.77	3.53	12.25

<sup>a</sup> Área total da banda entre 900 e 1300 cm<sup>-1</sup> no espectro normalizado.

<sup>b</sup> Área do pico de absorção existente nas proximidades de 607 cm<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup> Área total da banda de absorção entre 2000 e 2140 cm<sup>-1</sup> no espectro normalizado.

A partir da Tabela 2 é possível observar que o filme produzido por feixe de elétrons assistido por plasma de Ar/H<sub>2</sub> (amostra 422) possui uma quantidade de hidrogênio quinze vezes maior que os demais, o que era de se esperar. Mas, os demais filmes possuem traços de hidrogênio em sua composição, inclusive em picos de absorção usualmente associados aos chamados “voids”, isto é, a vazios na estrutura interna do material.

Chama a atenção o fato de que a relação entre a área total dos picos devidos aos “voids” e a área total dos picos devidos ao hidrogênio fora dos “voids” diminui da amostra 417 até a amostra 422, como pode ser visto na Tabela 3.

**Tabela 3.** Relação entre a área das bandas de extinção devido ao hidrogênio nos voids e a área da banda de extinção devido ao hidrogênio fora dos voids.

Amostra	H nos voids/ H fora dos voids
417	54.32
418	16.07
422	3.47

O hidrogênio ataca a superfície durante o crescimento do filme, removendo ligações Si-Si mais fracas e promovendo uma microestrutura mais uniforme (DALAL, 1999, p.82). Ele também se liga a elétrons que estejam “sobrando” na última camada do silício tornando a amostra mais estável. No entanto, a presença de espaços vazios (“voids”) preenchidos com hidrogênio dentro da estrutura aumenta a instabilidade do filme (DALAL, 1999, p.82) e reduz sua condutividade elétrica. O fato de uma maior porcentagem do hidrogênio da amostra se ligar em sítios fora dos “voids” quando há plasma de argônio na atmosfera, mesmo sem uma injeção de hidrogênio externo, é um forte indicador da melhoria que a presença de plasma cria na estrutura da amostra. A amostra 418 apresenta indícios de um menor número de voids que a amostra 417.

É importante notar que, parte do hidrogênio fora dos “voids” nas amostras 417 e 418 pode não ser visível devido a sua pequena quantidade. Como a amostra 422 possui mais hidrogênio, os picos de extinção devidos a este elemento são mais intensos e mais distinguíveis do ruído. Mas, a diferença entre as relações observadas foi grande demais para ser justificada unicamente por este fato, assim, podemos afirmar que a presença de hidrogênio na atmosfera melhorou a relação entre hidrogênio nos voids e fora deles. Isto é, o hidrogênio injetado na amostra através do plasma tende a formar um menor número de “voids” que o hidrogênio vindo de outras fontes, como o próprio material a ser depositado, e/ou as paredes da câmara de deposição.

Quanto ao oxigênio, a existência de uma menor quantidade deste na amostra 418 do que na amostra 417 pode ser devida a presença de silício remanescente da deposição da amostra 417 nas paredes da câmara de deposição. Este silício pode ter se ligado ao oxigênio da atmosfera e reduzido a quantidade deste tipo de átomo sobre a amostra. Devemos notar que também houve uma redução na quantidade de hidrogênio.

Infelizmente, há claros indícios de contaminação da amostra 422 por oxigênio, inclusive com a presença de picos de absorção devido a oxigênio existente dentro da estrutura da amostra (URBAN, 1993, p.384, KRCHO, 1997, RYOO, *et al.*, 1992, p.5393).

Não foi encontrada uma quantidade significativa de carbono em nenhuma das amostras estudadas.

#### 4 CONCLUSÕES

As análises combinadas de MFA e permitiram concluir que o uso da assistência a plasma influencia significativamente o espalhamento e rugosidade do filme amorfo.

Diferente do que pode ser esperado o volume de espaços vazios (“voids”) presente na amostra não interferiu nas condições da superfície. A amostra 422

que, de acordo com as medidas de FTIR, é a amostra com maior volume de “voids” apresenta uma rugosidade próxima da amostra 418 que é a amostra com menor volume de “voids”.

O ataque realizado pelo hidrogênio na superfície da amostra 422 durante sua deposição não afetou significativamente sua rugosidade. A esperada organização do filme devido à presença do hidrogênio (DALAL, 1999, p.82) também não ocorreu, como demonstra o espectro .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 DIRANI, E. A. T.; ANDRADE, A. M.; L.K., N.; F.J., F.; SANTOS, P. S.: Effect of the substrate on the structural properties of low temperature microcrystalline silicon films - a Raman spectroscopy and atomic force microscopy investigation. **Journal of Non-Crystalline Solids** 2000, 273-313:273.
- 2 BERGMANN, R. B.: Crystalline Si thin-film solar cells: a review. **Applied Physics A** 1999, 69:187-194.
- 3 BERGMANN, R. B.: Crystalline Si films on foreign substrates for electronic applications. Recent Research Developments in Crystal Growth Research. 1999,
- 4 LECONTE, Y.; DUFOUR, C.; GARRIDO, B.; RIZK., R.: Evolution of the surface roughness with the hydrogen partial pressure for high deposition rate of nanocrystalline silicon films. **Journal of Non-Crystalline Solids** 2002, 299-302:87-92.
- 5 GALLAGHER, A.: Neutral Radical Deposition from Silane Discharges. **Journal. Applied. Physic** 1988, 63:31.
- 6 6. PERRIN, J.; TAKEDA, Y.; HIRANO, N.; TAKEUCHI, Y.; MATSUDA, A.: Sticking and recombination of the SiH<sub>3</sub> radical on hydrogenated amorphous silicon: The catalytic effect of diborane. **Surface Science** 1999, 210:114.
- 7 GOEDICKE, K.; SCHEFFEL, B.; SCHILLER., S.: Plasma-activated high rate electron beam evaporation using a spotless cathodic arc. **Surface and Coatings Technology** 1994, 68 - 69:799-803.
- 8 NEUGEBAUER, C. A. (Ed): *Condensation, Nucleation, and Growth of Thin Films*; 1970.
- 9 MALHOTRA, A. K.; NEUDECK, G. W.: Effects of hydrogen contamination on the localized states in amorphous silicon. **Applied Physics Letters** 1976, 28:47-49.
- 10 URBAN, M. W.: **Vibrational Spectroscopy of Molecules and Macromolecules on Surfaces**: John Wiley & Sons INC.; 1993.
- 11 LUCOVSKY, G.: A STRUCTURAL INTERPRETATION OF THE INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF a-Si:H:O ALLOYS. **Solar Energy Materials** 1982, 8:165 - 175.
- 12 KRCHO, D.: **FTIR Spectroscopy for Silicon Solar Cell Characterisation**. In *Solar 97; Sydney*: The University of New South Wales: 1997
- 13 LUCOVSKY, G.; NEMANICH, R. J.; KNIGHTS, J. C.: Structural interpretation of the vibrational spectra of a-Si:H alloys. **Physical Review B** 1979, 19:2064 - 2073.
- 14 RYOO, K.; KIM, H. R.; KOH, J. S.; SEO, G.; LEE, J. H.: Fine structure of oxygen absorption bands in Si at low temperature. **Journal of Applied Physics** 1992, 72:5393 - 5398.

- 15 SMETS, A. H. M.;SMIT, C.;KESSELS, W. M. M.;SANDEN, M. C. M. V. D.: Hydrogen in the hydrogenated amorphous silicon network: its relation to the microstructure and growth mechanism. In **Growth Related Material Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon**. Eindhoven: Eindhoven University of Technology 2002, cap.,p.25 - 55
- 16 KEUDELL, A. V.;ABELSON, J. R.: Evidence for atomic H insertion into strained Si-Si bonds in the amorphous hydrogenated silicon subsurface from in situ infrared spectroscopy. **Appl. Phys. Lett.** 1997, 71:3832 - 3834.
- 17 DALAL, V. L.: **New Directions in Amorphous and Thin Film Silicon Materials and Devices**. In *15th AIP Conference NCPV Photovoltaics Program Review; Denver, Colorado*, Edited by Al-Jassim M, Thornton JP, Gee JM: American Institute of Physics: 1999:82-87

# STUDY OF THE PROPERTIES OF SILICON FILMS DEPOSITED WITH ELECTRON BEAN FOR APPLICATION IN SOLAR CELLS

*Fábio Ramanery*<sup>2</sup>  
*Eduardo Perini Muniz*<sup>3</sup>  
*Elenice Cavichioli Borba*<sup>4</sup>  
*Paulo Eugênio Oliveira*<sup>5</sup>  
*José Roberto Tavares Branco*<sup>6</sup>

## **Abstract**

The goal of this work is to study the effect of the Ar/H<sub>2</sub> plasma during the vacuum evaporation in the properties of films of Si deposited on a substrate of inox iron AISI 304. The parameters, time, temperature, power and pressure, 60 minutes, 225°C, 720W e 2.3x10<sup>-3</sup>mbar respectively, were kept constant during the evaporations by e-beam and by e-beam with plasma. After the deposition the presence of impurities and voids was studied with the use of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIRS). The topology of the surface was studied with Atomic Force Microscopy (AFM) and the structure with Raman scattering. The results of AFM and the Raman scattering showed that the presence of plasma interferes with the scattering and roughness of the amorphous film.

**Key-words:** E-beam, Thin films, Plasma.

<sup>1</sup> 60º Congresso Anual – Internacional - 25 a 28 de julho de 2005 – Minas Centro – Belo Horizonte – MG - Brasil

<sup>2</sup> Engenheiro Metalúrgico pela Universidade Federal de Minas Gerais

<sup>3</sup> Doutor em Físico-Química pela Universidade de São Paulo - USP

<sup>4</sup> Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal Santa Catarina -UFSC

<sup>5</sup> Doutor em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal de Minas Gerais -UFMG

<sup>6</sup> Doutor em Metallurgical Engineering Colorado School of Mines, C.S.M., Estados Unidos.