



Evidencia de la Regla Meyer-Neldel y su Relación con las Propiedades de Transporte en Películas Delgadas de mc-Si

H. M. Mateus¹, A. Dussan¹, R. H. Buitrago²

¹Dpto. Física – Universidad Nacional de Colombia – Bogotá

²CONICET (INTEC – UNL) Güemes 3450 (3000) Santa Fe, Argentina

Recibido 23 de Oct. 2006; Aceptado 3 de Mar. 2008; Publicado en línea 31 de Mar. 2008

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio de la dependencia de la conductividad a oscuras con la temperatura en muestras de silicio microcristalino dopadas con Boro [mc-Si:H (B)]. Las muestras fueron depositadas por la técnica de deposición química en fase de vapor asistida por plasma (PECVD). Una serie de seis muestras fueron depositadas sobre vidrio Corning 7059 variando la concentración de Boro de 0 a 100 ppm. Se calcula, a partir del gráfico de Arrhenius, las energías de activación en la región de altas temperaturas. Se observa que el conjunto de muestras, variando su composición, exhibe un comportamiento Meyer-Neldel (MNR) y se obtienen los valores del pre-factor exponencial MN ($K_B T_{MN}$) y la energía característica MN (E_{MN}). Se realiza un estudio de las propiedades de transporte que rige este material y se establece una relación con la MNR evidenciada en las muestras.

Palabras claves: Conductividad, Silicio, Películas delgadas.

Abstract

In this work measurements dark conductivity was obtained on boron-doped microcrystalline silicon samples [mc-Si:H (B)]. Microcrystalline silicon samples were prepared in a conventional capacitively coupled PECVD reactor. A series of six mc-Si:H samples deposited on Corning 7059 glass substrates was prepared, using Boron fractions from 0 to 100 ppm in order to allow different compensation degrees. From the Arrhenius behavior of conduction were obtained the activation energy for high temperature region. The activation energy and pre-exponential factor obtained satisfies the Meyer-Neldel rule (MNR). Pre-exponential factor ($K_B T_{MN}$) and characteristic energy MN (E_{MN}) were obtained. In this work we have shown correlations between transport properties and MNR relation on samples.

Key Words: Conductivity, Silicon, Thin Films.

1. Introducción

La relación de Meyer-Neldel^[1] ha sido aplicada a fenómenos de activación térmica en materiales semiconductores amorfos y cristalinos.^[2] Uno de los aspectos más importantes de la regla de Meyer-Neldel (RMN) es la posibilidad de correlacionar las propiedades de transporte y los estados de defecto en el gap de materiales dopados y preparados bajo diferentes condiciones.^[3] En un gráfico de Arrhenius (Logaritmo de la conductividad versus el inverso de la temperatura) los estados de conducción de la conductivi-

dad son dependientes de la temperatura de acuerdo a la ley exponencial:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{KT}\right) \quad (1)$$

Donde σ_0 es el factor pre-exponencial de la conductividad, E_A es la energía de activación, K la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. El pre-factor σ_0 se puede expresar como:^[4]

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp\left(\frac{-E_A}{E_{MN}}\right) \quad (2)$$

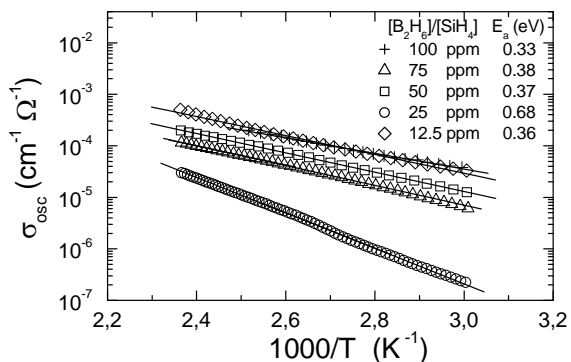


Figura No.1. Mediciones de la conductividad a oscuras en muestras de mc-Si:H dopadas con Boro. E_A representa la energía de activación obtenida a partir de la Ec. 1.

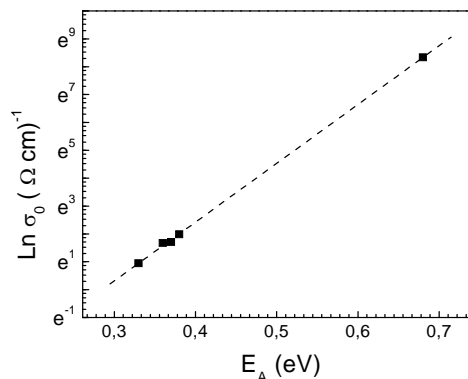


Figura No.2. Pre factor exponencial σ_0 versus la energía de activación E_A para muestras de silicio microcristalino dopadas con Boro. Los valores se encuentran reportados en la tabla 1.

Donde σ_{00} es una constante propia del material y $E_{MN} \sim 1/KT_{MN}$ es una constante conocida como la energía característica de Meyer-Neldel. Algunos casos donde E_{MN} presenta valores negativos han sido reportados como procesos inversos o denominados anti- Meyer-Neldel.[5]

Como mencionamos anteriormente la MNR es frecuentemente observada en materiales semiconductores cristalinos y microcristalinos. El silicio microcristalino hidrogenado (mc-Si:H) ha sido referido durante los últimos años como un material potencialmente importante en el desarrollo de dispositivos electrónicos en película delgada tales como celdas solares, sensores y transistores, entre otros. Se ha reportado que muestras de mc-Si:H ligeramente dopadas con Boro muestran un decrecimiento significativo en su conductividad a oscuras (σ_{osc}) junto con un aumento en la fotosensitividad [6].

En este trabajo se presenta un estudio de las mediciones de la σ_{osc} de muestras de silicio microcristalino dopadas con pequeñas cantidades de Boro. Se observa una variación de la σ_{osc} y E_A como consecuencia del aumento en la concentración de Boro en el material. A partir del gráfico de Arrhenius se observa un comportamiento lineal de las curvas de conductividad para la región de altas temperaturas en todas las muestras, evidenciando la relación MN. Se Reportan los valores de σ_{00} y se reconstruye la curva de conductividad observándose un buen acuerdo. Se presenta una correlación entre las propiedades de transporte y la MNR.

2. Experimento

Las muestras fueron preparadas en un reactor de PECVD con acoplamiento capacitivo operado a una frecuencia de 50MHz, cuyas características fueron descritas en un trabajo anterior.[7] Se empleó vidrio Corning 7059 como

sustrato a una temperatura de 160 °C. Se usó una mezcla de 94 % de hidrógeno – 6 % de silano con un flujo total de 20 sccm. La concentración de B_2H_6 en fase gaseosa fue variada entre 0 y 100 ppm relativa al flujo de silano.

Para las medidas de conductividad se depositaron contactos de aluminio interdigitados usando técnicas fotolitográficas, separados 0.01 cm y de longitud total 25 cm. La temperatura inicial de las muestras en las mediciones de σ fue de alrededor de 120 K.

3. Resultados y Discusión

En la figura 1, se presentan las curvas de la conductividad a oscuras para la región de altas temperaturas ($T > T_{ambiente}$) obtenidas para el conjunto de muestras de mc-Si:H dopadas con Boro. Se puede observar que para el gráfico de Arrhenius el ajuste lineal sigue la relación mostrada en la Ec. 1. El valor de la energía de activación y los correspondientes valores para el pre-factor exponencial fueron obtenidos a partir de la pendiente y los intercepto de la Fig. 1. Los valores de E_A y σ_0 son reportados en la tabla 1. A partir de la tabla 1 se observa que la E_A disminuye y luego aumenta después de alcanzar un valor mínimo en el valor de la conductividad a temperatura ambiente ($T = 300$ K) con el incremento en la concentración de Boro en el material. Lo anterior sugiere un cambio de comportamiento o tipo de conductividad en las muestras. Mediciones del signo de termopotencia a temperatura ambiente permitieron verificar que las muestras que poseen una concentración inferior de Boro de 12.5 ppm tienen carácter tipo n, mientras que las muestras para concentraciones mayores a este valor son de tipo p.

Tabla 1. Parámetros de la E_A , y σ_0 obtenidos a partir de la Fig. 1. Los valores de σ_0 (valor teórico) de la última columna fueron calculados teniendo en cuenta el valor de σ_{00} extraído de la Fig. 2.

CONCENTRACION BORO (ppm)	E_A	σ_0	$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp\left(\frac{-E_A}{E_{MN}}\right)$
12.5	0.36	5,31912	4,8438
25	0.68	4160,92608	4146,404
50	0.37	5,52599	5,9818
75	0.38	7,26089	7,387
100	0.33	2,5704	2,5719

En la figura 2 se muestra el cambio del pre factor exponencial en función de la energía de activación E_A reportados en la tabla 1. Se observa un comportamiento lineal que sigue la relación mostrada en la Ec. 2. A partir de la pendiente de la curva mostrada en la Fig. 2 del $\ln \sigma_0$ vs E_A , se obtuvieron los valores $KT_0 \sim 21.10$ (eV) $^{-1}$ y $\sigma_{00} = 2.43302 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para el conjunto de muestras de mc-Si:H dopadas con Boro. Usando los valores antes mencionados para KT_0 y σ_{00} fueron obtenidos los valores teóricos de σ_0 y comparados con los obtenidos experimentalmente en la tabla 1.

En la tabla 1 se puede observar una muy buena correspondencia entre los valores de σ_0 obtenidos experimentalmente con los calculados a partir del valor σ_{00} . Lo anterior es una indicación de la evidencia de la relación de Meyer Neldel en las muestras semiconductoras de mc-Si:H con concentraciones de Boro de 12.5 ppm a 100 ppm. Para mediciones de la conductividad a oscuras y la evidencia de la MNR en este tipo de materiales semiconductores han sido propuestos modelos que correlacionan la densidad de estados de defecto en el material con el grado de compensación del mismo. **Error! Marcador no definido.** Para nuestro caso, ha sido reportado anteriormente que la densidad de estados en la región del sub gap aumenta a medida que la concentración de impurezas de Boro en el material se incrementa de 0 a 100 ppm.^[8]

Conclusiones

En este trabajo se ha presentado un estudio de la conductividad en películas delgadas de $\mu\text{c-Si:H}$ dopadas con Boro. Se observó que las curvas de conductividad siguen la relación de Meyer-Neldel. Se obtuvieron los parámetros correspondientes a la energía de activación y el pre factor exponencial dados por MNR. Una correlación entre las propiedades de transporte y la MNR fue presentada.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado parcialmente con fondos de la ANPCyT (PICT 12-06950).

Referencias

- [¹] W. Meyer, H. Neldel, Z. Tech. Phys. **12**, 588 (1937)
- [²] D. Kumar, S. Kumar, Chalcogenide Letters **16**, 79 (2004)
- [³] P. Stallinga, H.L. Gomes, Organic Electronics **6** 137 (2005)
- [⁴] E. J. Meijer, M. Matters, P. T. Herwig, D. M. de Leeuw and T. M. Klapwijk., Appl. Phys. Lett. **76**, 3433 (2000).
- [⁵] R. Fluckiger, J. Meier, M. Goetz, and A. Shah, J. Appl. Phys. **77**, 712 (1995).
- [⁶] -M. J. Williams, C. Wang, G. Lucovsky, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **219**, 389 (1991).
- [⁷] S. B. Concari, R. H. Buitrago, M. T. Gutierrez and J. J. Gandia, J. App. Phys. **94**, 2417 (2003).
- [⁸] A. Dussan, R.R. Koropecski, R. Arce, J.A. Schmidt, R. Buitrago, J. Non-Cryst. Solids 338 (2004)