

# VARIACIONES EN LA CONDUCTIVIDAD DE MUESTRAS COMPENSADAS DE $\mu\text{c-Si:H}$ POR EFECTOS DE RECOCIDO.

A. Dussán<sup>1</sup>, J. A. Schmidt<sup>1-2</sup>, R. D. Arce<sup>1-2</sup>, R. R. Koropecki<sup>1-2</sup>, R. H. Buitrago<sup>1-2</sup>.

<sup>1</sup>INTEC – CONICET. Guemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería Química, UNL. Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe

e-mail: [adussanc@intec.unl.edu.ar](mailto:adussanc@intec.unl.edu.ar)

Se presenta un estudio de los cambios producidos por recocidos isotérmicos en muestras micro-dopadas de silicio microcristalino ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) con diferentes grados de compensación. Las muestras fueron preparadas por deposición química en fase de vapor asistida por plasma (PECVD) utilizando diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) en fase de gas como dopante. La temperatura de recocido fue de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , más baja que la temperatura de deposición ( $160\text{ }^\circ\text{C}$ ). Se realizaron mediciones de conductividad a oscuras ( $\sigma_{\text{dk}}$ ) y densidad de estados (DOS) para explorar los efectos de recocido sobre las muestras. Las muestras resultan compensadas para concentraciones entre 50 y 75ppm. Para las muestras con concentraciones menores de boro se observó un suave incremento en la energía de activación ( $E_a$ ) acompañado de una disminución en la  $\sigma_{\text{dk}}$  con el aumento del tiempo de recocido acumulado; mientras que en las muestras con concentraciones mayores el efecto es inverso. Se encontró que el cambio en la  $\sigma_{\text{dk}}$  es más pronunciado en muestras que tienen más altas concentraciones de boro. No se observan cambios debido al recocido en muestras no dopadas. Las modificaciones en la DOS fueron inferidas a partir de mediciones de MPC (fotoconductividad modulada) y CPM (fotocorriente constante). Se propone un modelo que explica las variaciones en  $\sigma_{\text{dk}}$  basado en la activación de dopantes asistida térmicamente.

We present a study on changes produced by isothermally anneals in micro-doped microcrystalline silicon ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) samples with different degrees of compensation. Compensated  $\mu\text{c-Si:H}$  samples were grown by a conventional plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) was used as the dopant gas. The annealing temperature was  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , being this value lower than its deposition temperature. Measurements of dark conductivity ( $\sigma_{\text{dk}}$ ) and density of states (DOS) was formed for to explore the effects of the annealing on the samples properties. A compensated state was obtained for the  $\mu\text{c-Si:H}$  sample with a concentration between 50 and 75 ppm. Samples having low boron concentration show an increase in activation energy together with a decrease in dark conductivity as the annealing time is accumulated. We have found that the change in  $\sigma_{\text{dk}}$  is more pronounced in samples having a larger boron concentration, while it is no observed in the non-intentionally doped samples. Changes in density of states (DOS) are obtained through the modulated photocurrent method (MPC) and constant photocurrent method (CPM). We propose a model that explain the effect of the change in  $\sigma_{\text{dk}}$  based on the thermal activation of the boron in this material.

## 1. INTRODUCCION

El silicio microcristalino hidrogenado ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) 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. La técnica mas común usada para la preparación de películas delgadas de  $\mu\text{c-Si:H}$  es la deposición química en fase de vapor asistida por plasma (PECVD) a partir de mezclas de gases de silano – hidrógeno ( $\text{SiH}_4 - \text{H}_2$ )<sup>(1)</sup>. Para la obtención de muestras  $\mu\text{c-Si:H}$  se necesita una alta dilución de hidrógeno. El  $\mu\text{c-Si:H}$  depositado de esta forma es naturalmente de tipo n, sin embargo a través de la incorporación de pequeñas cantidades de impurezas dopantes (micro-doping) es posible obtener muestras de  $\mu\text{c-Si:H}$  compensado o bien, extender su carácter desde un material tipo n (muestras no dopadas o levemente

dopadas), a un material tipo p (altamente dopadas o sobrecompensadas).

Se ha informado que muestras de  $\mu\text{c-Si:H}$  ligeramente dopadas con boro muestran un decrecimiento significativo en su conductividad a oscuras ( $\sigma_{\text{dk}}$ ) junto con un aumento en la fotosensitividad<sup>(2)</sup>. R.Brüggeman et al<sup>3</sup>., realizaron estudios sobre este tipo de muestras reportando cambios en la  $\sigma_{\text{dk}}$  y en la energía de activación ( $E_a$ ) como consecuencia de procesos de calentamiento realizados a temperaturas mayores o menores que la de deposición. Se ha sugerido que este tipo de cambios puede estar relacionado con el hidrógeno y con la activación de dopantes en las muestras<sup>(4)</sup>. Un comportamiento similar fue reportado tanto para muestras de silicio cristalino (c-Si)<sup>(5)</sup> como para silicio amorfo (a-Si:H)<sup>(6)</sup>.

Para este trabajo se preparó un conjunto de muestras de  $\mu\text{c-Si:H}$  con diferentes grados de compensación utilizando diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) en fase gaseosa como dopante.

Se presenta un estudio de la variación de la  $\sigma_{dk}$  y la  $E_a$  como resultado de varios ciclos de calentamiento a temperatura menor que la de deposición. Se realizaron medidas de fotocorriente modulada (MPC) para explorar el efecto de los recocidos en la densidad de estados (DOS). Sobre la base de los resultados experimentales se propone un modelo que explica las variaciones en  $\sigma_{dk}$  y  $E_a$  basado en la activación de dopantes asistida térmicamente.

## 2. DETALLES EXPERIMENTALES

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<sup>(7)</sup>. 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 100ppm relativa al flujo de silano. La presión de base, previa a la deposición fue  $< 1 \times 10^{-6}$  Torr. Durante la deposición la presión se mantuvo constante en  $4.5 \times 10^{-1}$  Torr. La densidad de potencia fue de 50 mW/cm<sup>2</sup>.

El espesor de las películas fue calculado a partir del patrón de interferencia de los espectros de transmitancia en la región del infrarrojo cercano y resultando de  $\sim 1 \mu m$  para todas las muestras. El coeficiente de absorción para valores de energía menores de 2 eV fue obtenido a partir de medidas de fotocorriente constante (método CPM<sup>(8)</sup>).

Las medidas de conductividad se hicieron usando contactos de aluminio interdigitados separados 0.01 cm y de longitud total 25cm. La corriente se midió con un electrómetro Keithley 617 conectado a una computadora. Las mediciones de MPC se utilizaron para evaluar la DOS, suponiendo una densidad de estados en el borde de banda de conducción de  $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  y un gap de movilidad de 1.8 eV.

Las muestras fueron recocidas a una temperatura de 150 °C (por debajo de la temperatura de deposición). La conductividad a oscuras fue medida bajando desde 150 a -130 °C a una velocidad constante de 1.5 grad/min. El tiempo de recocido para cada muestra se extendió hasta alcanzar una saturación del fenómeno. Con el fin de evitar posibles efectos indeseados debido a adsorbatos o estados meta-estables se estandarizó el estado inicial de las muestras, previo al inicio de la serie de recocidos, efectuando un recocido de una hora en la cámara de alto vacío.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra la  $\sigma_{dk}$  a temperatura ambiente y la  $E_a$  para cada una de las muestras de  $\mu\text{-Si:H}$  con distintas concentraciones de  $B_2H_6$  en el estado inicial. Se puede observar un mínimo en  $\sigma_{dk}$  para concentraciones entre 50ppm y 75ppm de  $B_2H_6$ , sugiriendo un cambio de comportamiento en las muestras. Mediciones del signo del poder termoeléctrico permitieron verificar que las muestras que poseen una concentración inferior a la de este mínimo tienen carácter

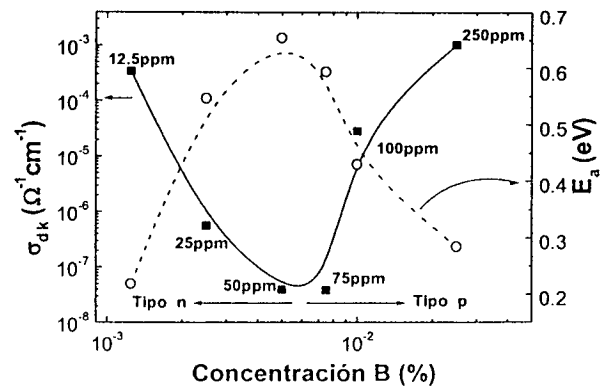


Figura 1. Conductividad a Oscuras a temperatura ambiente y energía de activación, para muestras de  $\mu\text{-Si:H}$  con diferentes concentraciones de B. (Las líneas continua y punteada son una guía para el ojo).

n, mientras que las muestras son de tipo p para concentraciones superiores al mínimo.

En la misma figura se gráfica la energía de activación para cada una de las muestras. Se observa un aumento en  $E_a$  con la concentración de diborano, hasta alcanzar el estado compensado, y una posterior disminución para concentraciones mayores de  $B_2H_6$ .

En la Fig. 2 se presenta un gráfico de Arrhenius de las mediciones de la  $\sigma_{dk}$  en función de la temperatura para las muestras con concentraciones de 100 y 25 ppm de  $B_2H_6$ . Los valores de  $E_a$  y los tiempos de recocido

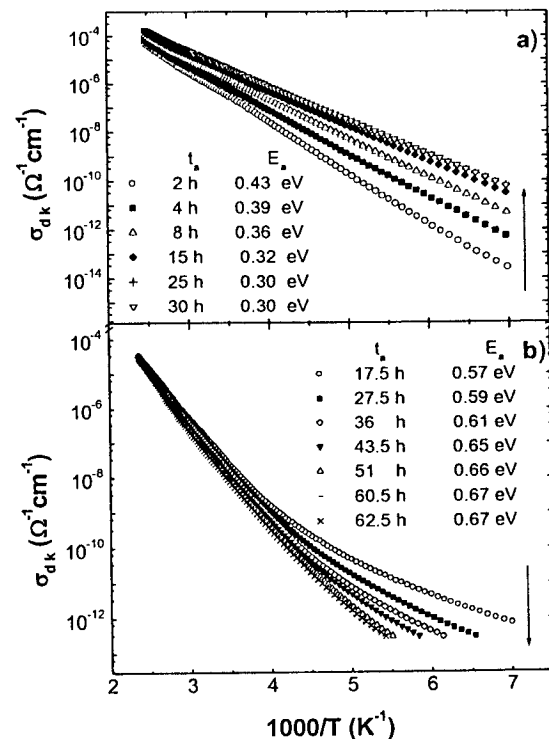


Figura 2. Conductividad a oscuras en función de la inversa de la temperatura para las muestras de  $\mu\text{-Si:H}$  con una concentración de a) 100ppm y b) 25ppm de  $B_2H_6$ . Los valores correspondientes a  $t_r$  se refieren al tiempo total acumulado de recocido;  $E_a$  es la energía de activación para las diferentes corridas.

acumulados para cada una de las corridas realizadas están incluidos dentro de las figuras.

En la Fig. 2a), correspondiente a la muestra  $\mu\text{-Si:H}$  con concentración de 100ppm, se puede observar que la conductividad se incrementa a medida que aumenta el tiempo de recocido alcanzando un valor de saturación al cabo de 35 horas aproximadamente. Como resultado de este tratamiento la conductividad a oscuras aumenta por casi cuatro órdenes de magnitud a bajas temperaturas ( $\sim 163\text{ K}$ ). En tanto que para temperatura ambiente, la variación de  $\sigma_{\text{dk}}$  fue ligeramente superior a un orden de magnitud. Simultáneamente, la energía de activación presenta un decrecimiento con el tiempo total acumulado de recocido, pasando de 0.43 eV, para la muestra recién depositada, a 0.30 eV, cuando alcanza el valor de saturación. Esto sugiere que el nivel de Fermi se mueve hacia la banda de valencia como consecuencia del recocido.

Por otro lado, en la figura 2b), correspondiente a la muestra con una concentración de 25 ppm, se puede observar, contrario al caso anterior, un suave decrecimiento en la conductividad a medida que aumenta el tiempo de recocido, acompañado de un incremento en la  $E_a$  desde un valor de 0.57 a 0.67 eV, cuando se alcanza un valor de saturación.

Encontramos que el cambio en la  $\sigma_{\text{dk}}$  es más pronunciado en muestras que tienen mayores concentraciones de B, mientras que no se observan cambios en la muestra no dopada. El cambio en la  $\sigma_{\text{dk}}$  con el aumento del tiempo de recocido se puede atribuir a un incremento en la concentración de portadores libres por activación de dopantes, en este caso donores, asistida térmicamente. Para explicar los procesos que dan origen a este efecto proponemos un modelo sencillo basado en estudios realizados sobre la pasivación y activación de dopantes para el c-Si<sup>(9)</sup>.

En el caso del B en c-Si, un átomo de hidrógeno se posiciona entre el B y un átomo vecino de Si, enlazando al Si, y dejando inactivo el aceptor B (estado de pasivación). Esto generalmente es conocido como complejos B-H<sup>(6,10)</sup>. Cuando la muestra es depositada, un gran número de especies de átomos de boro son pasivados por el plasma de hidrógeno, formando sitios B-H-Si. La cantidad de este tipo de sitios es proporcional a la concentración de B y además están relacionados con la cantidad de hidrógeno utilizado en la deposición. En la Fig. 3 presentamos un diagrama esquemático de activación de un dopante aceptor, como es el boro, en una muestra de  $\mu\text{-Si:H}$ .

Se ha reportado<sup>(11)</sup> la migración de H en muestras de a-Si:H y  $\mu\text{-Si:H}$  cuando son recocidas a temperaturas próximas a 150 °C; por lo tanto, en nuestro caso donde la temperatura de recocido es precisamente 150 °C, podemos suponer que el hidrógeno puede difundir fuera del sitio B-H-Si, permitiendo un estado activo del boro con la formación del enlace B-Si Si. Teniendo en cuenta que el átomo de boro con coordinación de 3 es inactivo como dopante, al difundir el H adopta la coordinación local de su entorno, es decir la de los átomos de Si,

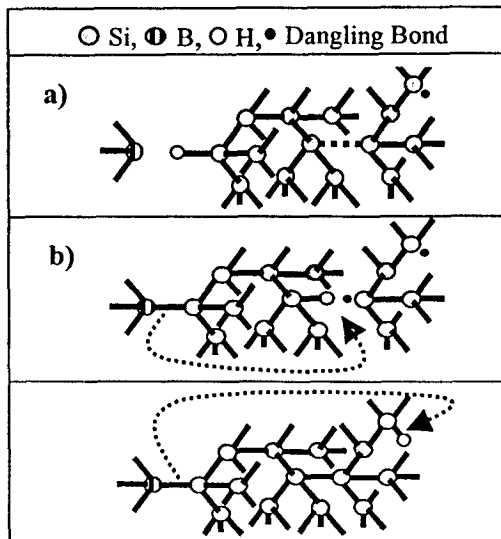


Figura 3. Diagrama esquemático de la activación de un aceptor en una muestra de  $\mu\text{-Si:H}$  con una concentración de 100ppm de  $\text{B}_2\text{H}_6$ , donde a) se presenta el estado inicial: pasivación del aceptor y b) y c) posibles configuraciones para el estado final que permiten la activación del boro como dopante.

convirtiéndose en consecuencia en un átomo activo como dopante.

En la Fig. 3a) se representa un estado inicial correspondiente a una muestra tal como fue crecida donde el átomo de boro se encuentra pasivado. En las figuras 3b) y 3c) representamos posibles configuraciones para el estado final que permiten la activación del boro como dopante. Note que para el caso 3b), la activación del dopante obtenida por el alejamiento del hidrógeno del sitio correspondiente al complejo B-H, esta acompañada por la creación de un dangling bond en el Si. Lo anterior resulta del rompimiento de un enlace débil de Si-Si (línea punteada Fig. 3a) con el H enlazado a uno de ellos. En la Fig. 3c) representamos una segunda configuración posible para el estado final en donde se muestra que el H que difunde a partir del sitio B-H-Si satura un dangling bond existente, ya sea inherente a la deposición o como resultado de la activación previa de algún complejo. Si bien es posible alcanzar un estado de saturación en la muestra, donde el número de aceptores pasivados es mínimo, lo cual se refleja claramente en las curvas de conductividad a oscuras de la Fig. 2, el movimiento del H para recocidos posteriores aún es posible, generando rompimiento de más enlaces débiles de Si-Si y creando, en menor número, nuevos dangling bonds. Lo anterior, se refleja en la DOS (Fig.4), donde, en nuestro caso, la variación luego de la saturación es mucho menor en comparación con el cambio sistemático presentado durante los recocidos.

Los procesos de activación presentados en las figuras 3b) y 3c) compiten a lo largo del recocido generándose un aumento en la DOS por la creación de dangling bonds. Para evidenciar en forma directa los cambios en la DOS producidos como consecuencia de la activación de dopantes, se realizaron alternativamente

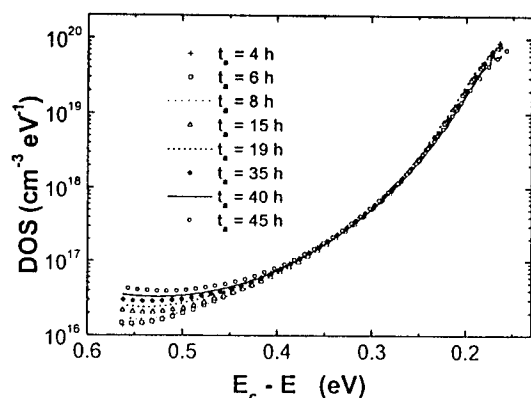


Figura 4. Variación en la densidad de estados con el aumento del número de ciclos de recocido, para la muestra de  $\mu\text{c-Si:H}$  con 100ppm

medidas de CPM y MPC después de cada ciclo de calentamiento.

En la figura 4 se muestran valores de la densidad de estados obtenidos a partir de mediciones de MPC. Se observa que mientras la cola de la banda de conducción permanece sin cambios a lo largo del recocido, hay incremento sistemático en la DOS para valores próximos al centro del gap. Esto es concordante con los resultados obtenidos por CPM para el coeficiente de absorción.

En la figura 5 se muestra el incremento en el coeficiente de absorción,  $\alpha$ , obtenido a partir de medidas de CPM para la muestra de  $\mu\text{c-Si:H}$  con 100ppm, en tres momentos diferentes a lo largo del recocido: inicial, intermedio y final, cuando se alcanza la saturación. Se observa un incremento progresivo para la absorción en la región del sub-gap lo que puede ser atribuido a un aumento en la DOS.

Como consecuencia de la activación del B en la muestra, no solo se producen cambios en la conductividad a oscuras del material (ver Fig. 2a) sino que también se ve incrementada suavemente la densidad de defectos en la

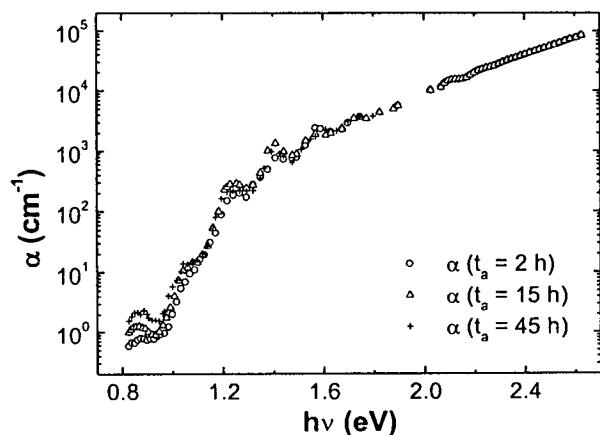


Figura 5. Evolución del coeficiente de absorción con el aumento del número de ciclos de recocido, para la muestra de  $\mu\text{c-Si:H}$  con 100ppm

región del sub-gap. Esto está de acuerdo con lo expuesto arriba sobre la competencia entre la creación de dangling bonds por el rompimiento de enlaces débiles de Si-Si y la saturación de algunos de los defectos recién formados, siendo responsable para ambos casos un H que ha dejado uno de los sitios B-H-Si.

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la evolución de la conductividad a oscuras y la densidad de estados, en muestras de  $\mu\text{c-Si:H}$  con diferentes grados de compensación, sujetas a recocidos por debajo de la temperatura de deposición. Se observó un incremento en  $\sigma_{dk}$  acompañado de una disminución de  $E_a$  para las muestras con concentraciones mayores al nivel de compensación. Por otro lado, se observó un comportamiento opuesto en muestras con concentraciones menores. El cambio en  $\sigma_{dk}$ , con el aumento del número de ciclos de recocido, fue atribuido a un incremento en la concentración de portadores por activación asistida térmicamente de dopantes. Se propuso un modelo que explica los procesos involucrados en la activación de complejos B-H formados durante la deposición de las muestras. El modelo propuesto permite además explicar el incremento de la DOS en la región del sub-gap con el aumento del tiempo de recocido.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado con fondos de la UNL (CAI+D 2000, 6-1-84) y ANPCyT, (proyecto PICT 12-06950).

#### REFERENCIAS

- 1 - Michio Kondo, Hiroyuki Fujiwara, Akihisa Matsuda, *Thin Solid Films*. 430 (2003) 130.
- 2 - M. J. Williams, C. Wang, G. Lucovsky, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 219 (1991) 389.
- 3 - R. Brüggeman, W. Bronner, A. Heizenberger, M. B. Schubert and I. Zrinscak, *Thin Film Materials and Devices*, ed. By. J. M. Marshall et al. (World Scientific, Singapore, 1999)
- 4 - J. K. Rath, M. B. von der Linden, E. H. C. Ullersma and R. E. I. Schropp, *13<sup>TH</sup> European Photovoltaic Solar energy Conference* (1995) 1712.
- 5 - Du Yong-Chang, Zhang Yu-Feng and Qin Guo-Gang, *Sol. Stat. Commun.* V55. 6 (1985) 501.
- 6 - P. Stahel, P. Roca I Cabarrocas, P. Sladek and M. L. Theye, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 507 (1998) 649.
- 7 - R. H. Buitrago et al, *Avan. Energ. Renv.* 2 (1998).
- 8 - M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, Z. Kozisek, O. Stika and A. Triska, *Solar Energy Materials.* 8 (1983) 411.
- 9 - R. Rizk, P. de Mierry, D. Ballataud and M. Aucouturier, *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 6141.
- 10 - J. I. Pankove, P. J. Zanzucchi and W. Magee, *Appl. Phys. Lett.* 46 (1985) 421
- 11 - F. Finger, K. Prasad, S. Dubail, A. Shah, X-M Tang, J. Weber and W. Beyer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 219 (1991) 649.