

# Corrimiento térmico del nivel de Fermi en muestras de a-Si:H de alta energía de activación

D. Mendoza y W. Pickin

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Apartado postal 70-360, 04510 México, D.F.*

(recibido el 17 de mayo de 1988; aceptado el 14 de octubre de 1988)

**Resumen.** En el presente trabajo se reportan mediciones experimentales del corrimiento térmico del nivel de Fermi en muestras de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) de alta energía de activación (1-1.1 eV). Mediante el uso de un modelo para la densidad de estados dentro de la brecha de movilidad del a-Si:H, se realizan cálculos para el nivel de Fermi y se comparan con los experimentales; ambos resultados concuerdan cualitativamente en la región de  $T < 370$  K pero no concuerdan para temperaturas mayores. Se propone que la discordancia pueda explicarse por un cambio en la densidad de estados debido a la constante difusión de hidrógeno en el material. También se muestra, por medio de resultados experimentales, la alta inestabilidad térmica del a-Si:H en la región  $T < 370$  K.

PACS: 72.80.Ng; 72.80.-r

## 1. Introducción

A pesar de que se trabaja desde hace mucho tiempo sobre propiedades fundamentales del silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), todavía son pocas las propiedades carentes de controversia del a-Si:H que se han establecido [1]. Un problema que seguramente ha impedido el total entendimiento del comportamiento del material es la alta irreproducibilidad en sus propiedades, pues se conoce que éstas cambian de laboratorio en laboratorio e incluso de muestra en muestra, aun tratando de reproducir las mismas condiciones en el depósito de las películas.

Lo anterior, aunado a la inestabilidad causada por agentes externos, como la iluminación intensa y prolongada, (efecto Staebler-Wronski [2] (ESW)), o simplemente, la velocidad con que se cambie la temperatura del material [3], hacen muy difícil establecer un modelo único del a-Si:H. En el caso del ESW, las propiedades originales del material se pueden recuperar por un proceso de recocido en la oscuridad, a temperaturas del orden de 473 K. Según los resultados de Street, et.al [3], parece ser que, dependiendo del tipo de material, n, p o intrínseco, existe una temperatura umbral  $T_E$  arriba de la cual no importando la historia anterior del material, las propiedades tenderán a ser siempre las mismas para una muestra dada.

Es claro que los problemas expuestos anteriormente repercuten directamente en la calidad de los dispositivos que se fabriquen, dando por resultado dispositi-

Condiciones de depósito					
Muestra	Temp. Sustrato	Potencia RF	Pres. Silano	Flujo Silano	Prevacío
S046	(513 ± 20)K	13 W	~ 1.5 Torr	40 ccm	6 × 10 <sup>-7</sup> Torr
S054	(513 ± 20)K	6 W	~ 3.0 Torr	40 ccm	5.6 × 10 <sup>-6</sup> Torr
Características generales					
Muestra	Espesor	Energía de activación		$\gamma^{(*)}$	
S046	10 <sup>4</sup> Å	1.05 eV (323-373K)		0.71 (temp. amb.)	
S054	9.2 × 10 <sup>3</sup> Å	1.07 eV (323-373K)		0.85 (temp. amb.)	

(\*)  $\sigma \sim I^r$ ; I = intensidad de la luz,  $\sigma$  = conductividad.

TABLA I.

vos inestables. Así que, tanto desde el punto de vista tecnológico, como desde el fundamental, es necesario estudiar la estabilidad del a-Si:H.

En el presente trabajo se hace un estudio sobre el comportamiento de muestras de a-Si:H con energías de activación del orden de 1 eV a 1.1 eV, subiendo y bajando la temperatura antes y después del proceso de recocido, midiendo directamente la cantidad  $E_C - E_F$  vs.  $T$  ( $E_C$  y  $E_F$  son la energía del borde de conducción en la banda de movilidad y la energía de Fermi, respectivamente). También se realiza un cálculo del corrimiento térmico del nivel de Fermi y se comparan ambos resultados.

## 2. Detalles experimentales

Las películas de a-Si:H fueron crecidas por el método de descomposición de silano en descarga incandescente con radio-frecuencia de 13.56 MHz. Algunas características para las dos muestras usadas en el experimento aparecen en la tabla I. Para las mediciones eléctricas se usaron contactos de aluminio de 1 cm de longitud y 0.5 mm de separación. La muestra fue montada sobre un bloque de cobre y calentada en vacío producido por medio de una bomba turbomolecular, la temperatura se midió con un termopar colocado encima de la muestra y cerca de los electrodos.

La corriente se midió con un electrómetro Keithley 619 y resultó ser proporcional al voltaje aplicado en el intervalo de -100 V a +100 V, comprobándose que los contactos de aluminio proporcionan un buen comportamiento óhmico [4].

Para evitar el problema de los adsorbatos, la muestra se recoció en vacío de  $\sim 10^{-4}$  Torr, a una temperatura de 473 K durante 30 minutos [4,5]; el proceso anterior también borró cualquier efecto producido por la exposición anterior de la muestra a la luz [2,6].

Finalmente, se calcula la conductividad de la muestra para cada temperatura usando la relación  $\sigma = \frac{S}{Ld} \frac{i}{V}$ , donde  $S$  y  $L$  son la separación entre electrodos y la longitud de ellos, respectivamente,  $d$  el grosor de la película de a-Si:H,  $i$  la corriente medida y  $V$  el voltaje entre electrodos, que en el presente experimento se fijó en 40 V.

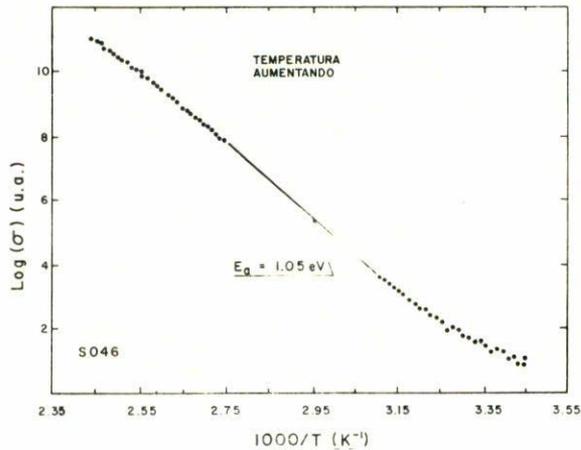


FIGURA 1. Gráficas de Arrhenius para la muestra S046 mostrándose con línea continua la región donde se ajusta una línea recta para calcular la energía de activación  $E_a$ . Obsérvese la curvatura en los extremos.

### 3. Resultados

Se parte de la expresión  $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-(E_C - E_F)/kT)$  y se grafica

$$E_C - E_F = kT \ln \left( \frac{\sigma_0}{\sigma(T)} \right) \quad (1)$$

como función de la temperatura;  $T$  y  $\sigma(T)$  son medidos directamente y  $\sigma_0$  se ajusta por medio de una gráfica de Arrhenius, midiendo la pendiente en el intervalo de temperatura de 323–373 K por el ajuste de una línea recta; el valor de  $\sigma_0$  puede tomarse dentro del intervalo de 1 a  $10 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ .

Es necesario hacer notar que el valor medido de la energía de activación en una gráfica de tipo Arrhenius varía de medición a medición y con el intervalo de temperatura elegido, presentándose curvatura en este tipo de gráficas (fig. 1); pero el valor de la energía de activación puede centrarse entre 1 eV y 1.1 eV en el intervalo de 323 K a 373 K.

Las muestras usadas en este experimento fueron expuestas anteriormente a luz intensa (menor que  $100 \text{ mW/cm}^2$ ), sometidas a cambios de temperatura y, en general, expuestas al ambiente común. En la Fig. 2-a se muestra el cambio evidente que sufre la muestra después del proceso de recocido (30 min bajo vacío de  $\sim 10^{-4}$  Torr a 473 K), además de una histéresis según si disminuye o aumenta la temperatura. En la Fig. 2-b se muestra el mismo efecto de histéresis para otra muestra una vez que ya se ha recocido. La rapidez promedio de variación de la temperatura tanto en

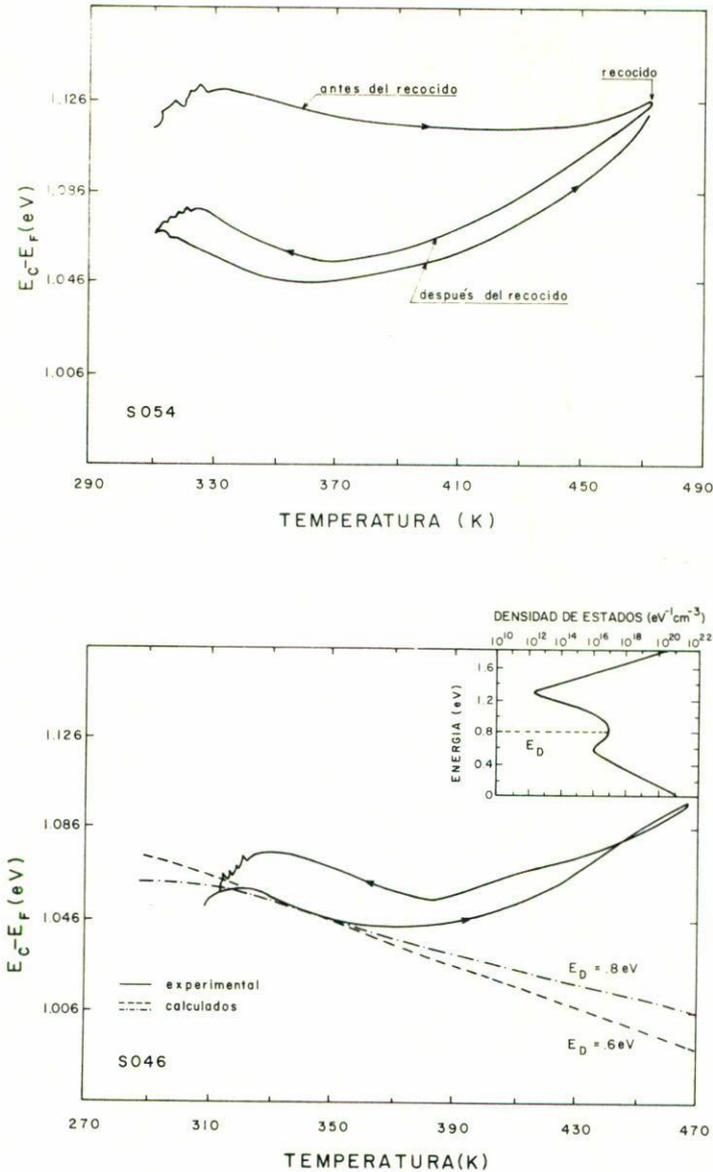


FIGURA 2. Dependencia con la temperatura de  $E_C - E_F$  para muestras de silicio amorfo hidrogenado. (a)  $E_C - E_F$  vs.  $T$  para la muestra S054 antes y después del recocido, obsérvese que aun después del recocido persiste la histéresis. (b) Forma de  $E_C - E_F$  para la muestra S046 después de recocer. Las líneas no continuas son los resultados del cálculo usando una densidad de estados similar a la que aparece en el recuadro.

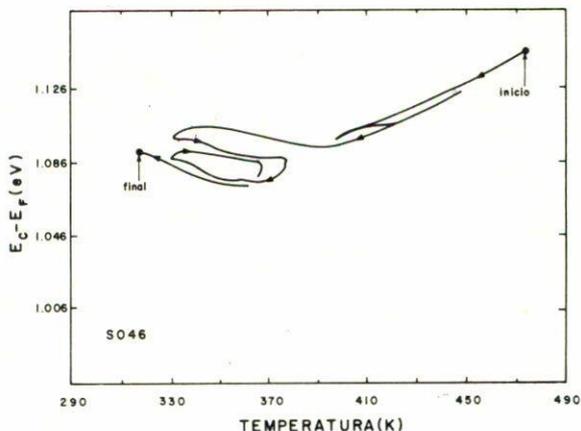


FIGURA 3. Comportamiento de  $E_C - E_F$  para la muestra 5046 del recocido. Obsérvese la alta inestabilidad térmica del material en la región de baja temperatura.

su incremento como en su decremento fue de 0.05 K/seg exceptuando los retornos donde fue menor.

Lo que es claro de la Fig 2 es que cuando la temperatura está aumentando, la cantidad expresada en la Ec. (1), siempre está por debajo del caso en que la temperatura está disminuyendo. Un hecho interesante, comentado en la introducción de este trabajo, y que se encuentra en los procesos de recocido [1,7,8] en muestras de a-Si:H con impurezas, es que existe una temperatura de  $T_E$  ( $T_E \sim 403$  K y 353 K en muestras de tipo n y de tipo p, respectivamente) arriba de la cual la muestra se encuentra en equilibrio o, equivalentemente, que el tiempo en el cual llega al equilibrio es menor que los tiempos normales usados en el proceso de medición; abajo de  $T_E$  el tiempo al cual la muestra llega al equilibrio es muy largo. Por ejemplo, para muestras de tipo n se ha encontrado que el tiempo al cual la muestra alcanza el equilibrio es de 1 seg a 473 K y de cerca de un año a 263 K.

En la Fig. 3 podemos observar de una manera muy notable el comportamiento del material cuando se hacen variaciones de temperatura, subiendo y bajando ésta en un intervalo dado; en la región de alta temperatura ( $T$  mayor que 393 K) y en la región de baja temperatura ( $T$  menor que 373 K). El proceso de variación de la temperatura está indicado en la figura. Es evidente la alta inestabilidad térmica del material en la región de baja temperatura bajo el proceso descrito.

Por otro lado, se han realizado cálculos teóricos y mediciones experimentales del corrimiento del nivel de Fermi con la temperatura [9-13]. Las curvas experimentales se han obtenido usando la Ec. (1), y las teóricas por medio de un modelo de la densidad de estados dentro de la brecha prohibida de movilidad. El resultado común encontrado es que el comportamiento de  $E_C - E_F$  con la temperatura siempre es monótono, ya sea creciente o decreciente; lo que no sucede en nuestro caso, donde

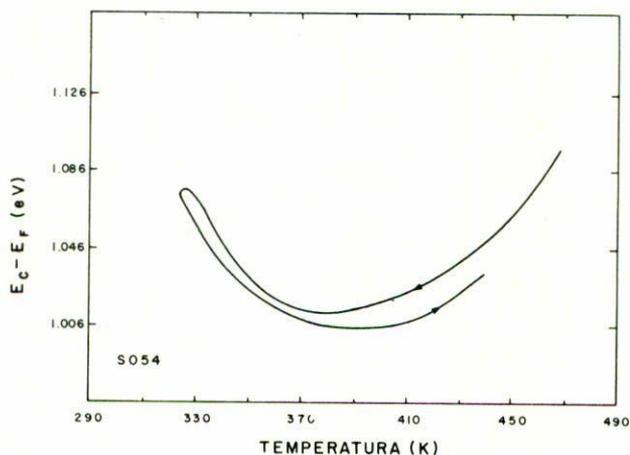


FIGURA 4. Mínimo prominente en la curva  $E_C - E_F$  vs.  $T$  para la muestra 5054 después de recocer. La medición fue hecha en una ocasión posterior a la medición presentada en la Fig. 2-a y después de exponer dicha muestra al ambiente común.

el comportamiento es más complicado, dado que existe un mínimo en el intervalo 373–393 K, no importando si aumenta o disminuye  $T$ . En la Fig. 4 se puede observar de una manera notable este mínimo para una de las muestras (medida en una ocasión posterior a la medición presentada en la Fig. 2-a).

Se ha calculado la cantidad  $E_C - E_F$  vs.  $T$  con una modelo de la densidad de estados más o menos aceptado, pero introduciendo como dato el alto valor medido de la energía de activación. Concretamente, el modelo para la densidad de estados empleado en nuestros cálculos es el usado por Drüsedau, *et al.*, [9] para el a-Si:H sin impurezas:

$$\begin{aligned}
 g_V &= N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{E_{V0}}\right), \\
 g_C &= N_C \exp\left(\frac{E - E_C}{E_{C0}}\right) \quad \text{y} \\
 g_D &= N_D \exp\left(\frac{-(E_D - E)^2}{E_{D0}^2}\right)
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

donde  $g_V$  y  $g_C$  son las colas exponenciales en la banda de valencia y de conducción, respectivamente, y  $g_D$  la contribución de los enlaces sueltos a la densidad de estados. Los parámetros elegidos son:  $N_V = N_C = 10^{21} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_D = 10^{17} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_V = 0 \text{ eV}$ ,  $E_D = .6 \text{ eV}$ ,  $E_{V0} = .045 \text{ eV}$ ,  $E_{C0} = .025 \text{ eV}$ ,  $E_{D0} = .14 \text{ eV}$ ,  $E_F(350 \text{ K})$

= .7 eV y en nuestro caso se ha introducido el corrimiento térmico de la brecha en  $E_C$ , utilizando  $E_C$  (eV) =  $1.9 - \gamma T$  con  $\gamma = 4.4 \times 10^{-4}$  K/eV [14].

El cálculo se realizó usando el principio de conservación de la carga, variando la temperatura, y observando el valor de  $E_F$  que le correspondía. La función de distribución usada para el caso de la densidad de estados de los enlaces sueltos es la de doble ocupación con energía de correlación  $U = .4$  eV [9].

Considerando que se ha propuesto el valor  $E_D = .8$  eV [15] para la energía en que está centrado el pico de la densidad de estados para los enlaces sueltos, también se realizó el mismo tipo de cálculos para dicha energía. En la Fig. 2-b aparecen los resultados de  $E_C - E_F$  vs.  $T$ , mostrando en el recuadro la forma de la densidad de estados empleada en el cálculo. Como se puede apreciar, los resultados difieren de los medidos experimentalmente.

#### 4. Discusión

En los resultados presentados por Beyer [11] para muestras de tipo n, los cálculos y los resultados experimentales de  $E_C - E_F$  vs.  $T$  son siempre crecientes, aunque no coinciden en forma y magnitud. Stuke [13] presenta resultados para muestras ligeramente impurificadas con fósforo que han sufrido el ESW;  $E_C - E_F$  vs.  $T$  resulta decreciente en esta etapa, pero se vuelve creciente para el caso en que la muestra ha sido recocida; en general, los resultados experimentales y calculados coinciden en la región de baja temperatura ( $T$  menor que 300 K).

Con respecto a los resultados experimentales presentados en este trabajo, se ve que  $E_C - E_F$  vs.  $T$  es decreciente en las región de  $T < 373$  K pero creciente para  $T > 393$  K. Los valores calculados coinciden cualitativamente con los medidos sólo en la región de baja temperatura, excluyendo, por supuesto, la región donde aparece un máximo, el cual se hace más pronunciado cuando la temperatura está bajando. Así que, en nuestro caso, la región decreciente puede explicarse, al menos cualitativamente, por el corrimiento estadístico del nivel de Fermi; pero no se puede dar explicación completa del comportamiento de este tipo de muestras; lo que querría decir, básicamente, que el modelo empleado en el cálculo no es del todo correcto.

Por otro lado, Street *et al.* [3] proponen un modelo para el a-Si:H con impurezas consistente en dos submatrices; una que corresponde a la estructura rígida de átomos de silicio y otra de tipo vítrea conteniendo al hidrógeno, el cual se difunde continuamente e inserta en los enlaces Si-Si. En este caso, se supone que el movimiento del hidrógeno (la fase vítrea del a-Si:H) es la causante de curvaturas en las gráficas de Arrhenius y del comportamiento eléctrico diferente del a-Si:H, según si se enfría lenta o rápidamente, debido a que el coeficiente de difusión del hidrógeno es térmicamente activado [3]. Este modelo puede dar cuenta de la alta inestabilidad de nuestras muestras en la región de baja temperatura (Fig. 3).

En los trabajos posteriores [16] sigue afirmándose la importancia de la difusión del hidrógeno, incluso en la formación de defectos [17].

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, nosotros pensamos que en ciertas muestras de a-Si:H (como las usadas en el presente trabajo\*), debido a que tienen un proceso singular de formación por las altas presiones de silano en la plasma (ver Tabla I), son altamente inestables a variaciones de temperatura, haciendo que, inclusive, la densidad de estados dentro de la brecha pudiera cambiar con la temperatura; lo anterior explicaría el comportamiento de  $E_C - E_F$  vs.  $T$ , a temperaturas altas, el cual no se puede explicar con un modelo simple de la densidad de estados. La parte de la densidad de estados que uno esperaría que cambiara sería la debida a los enlaces sueltos, ya que éstos están directamente influidos por la difusión del hidrógeno, que depende de la temperatura fuertemente.

Es necesario realizar mas experimentos para encontrar, si existe, la dependencia con la temperatura de la densidad de estados.

### Agradecimientos

Agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la Organización de Estados Americanos el financiamiento otorgado para realizar esta investigación. Agradecemos también a Manuel García H. por la preparación de las muestras de silicio amorfo.

### Referencias

1. D. Adler, *J. of Non-Cryst. Solids* **90** (1987) 77.
2. D.L. Staebler and C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 292.
3. R.A. Street, J. Kakalios, C.C. Tsai and T.M. Hayes, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 1316.
4. M. Tanielian, *Phil Mag. B* **45** (1982) 435.
5. H. Fritzsche and N. Ibaraki, *Phil. Mag. B* **52** (1985) 299.
6. D.L. Staebler and C.R. Wronski, *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 3262.
7. J. Kakalios and R.A. Street, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 6014.
8. J. Kakalios and R.A. Street, *J. of Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987) 767.
9. T. Drüsedau, D. Wegener and R. Bindemann, *Phys. Stat. Sol. (b)* **140** (1987) K27.
10. R. Meaudre and M. Meaudre, *J. of Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987) 799.
11. W. Beyer, *J. of Non-Cryst. Solids* **66** (1984) 1.
12. H. Overhof, *J. of Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987) 539.
13. J. Stuke, *J. of Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987) 1.
14. H. Fritzsche, *Sol. Energy Mater.* **3** (1980) 447.
15. J. Kočka, *J. of Non-Cryst. Solids* **90** (1987) 91.
16. R.A. Street, C.C. Tsai, J. Kakalios and W.B. Jackson, *Phil. Mag. B* **56** (1987) 305.
17. W.B. Jackson and J. Kakalios, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 1020.

---

\*Aunque sólo se reportan resultados para dos muestras, en el proceso rutinario de producción y caracterización de las películas de a-Si:H se ha encontrado un comportamiento muy parecido en las curvas de Arrhenius para más de una decena de muestras diferentes producidas en condiciones similares y, según la Ec. (1), debemos esperar un comportamiento muy parecido en la dependencia  $E_C - E_F$  vs.  $T$ .

**Abstract.** In this paper we report experimental results of the thermal Fermi level shift in samples of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H with high activation energy (1–1.1 eV)). Using a density of states model for the mobility gap we also calculate the Fermi level shift. These results are in qualitative agreement in the region  $T < 370$  K. We propose that the disagreement for  $T > 370$  K can be explained by a change in the density of states due to hydrogen diffusion. We draw attention to the high instability of the a-Si:H under thermal processes in the region of  $T < 370$  K.