

CONDUCTIVIDAD NO-ÓHMICA EN SILICIO DOPADO NANOCRISTALINO: EFECTO DEL CAMPO APLICADO

S. B. Concari¹, M. E. Cutrera^{1,2}, R. H. Buitrago^{1,2}

⁽¹⁾Departamento de Física - Facultad de Ingeniería Química (UNL) Stgo. del Estero 2829

⁽²⁾Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (CONICET - UNL) Güemes 3450
(3000) Santa Fe - Argentina

e-mail: sconcari@fiqus.unl.edu.ar

En este trabajo presentamos los resultados de mediciones de conductividad a oscuras en películas delgadas de silicio nanocrystalino dopado con boro, en función del campo eléctrico aplicado. La conductividad se midió variando la temperatura entre 270 K y 450 K, y el campo eléctrico (F) aplicado en el rango $0,1 - 2 \times 10^4$ V/cm. Se observaron diferentes comportamientos, óhmico y no-óhmico para distintos rangos del campo. En la región de campos débiles (inferiores a 9 V/cm), la conductividad presenta un decrecimiento con el campo según una función $\sim \exp[-(F)^{1/4}]$. En la región de campos intensos (superiores a 9×10^2 V/cm) la conductividad crece con el campo como $\sim \exp(F)$, y en la región intermedia, la conductividad es independiente del campo aplicado.

Results of dark conductivity in nanocrystalline silicon thin films doped with boron were studied as a function of the applied field. Conductivity was measured varying the temperature between 270 K and 450 K, and the electric applied field (F) in the range $0,1 - 2 \times 10^4$ V/cm. Different behavior was observed, ohmic and non-ohmic, for different ranges of the applied field. In the low field range (lower than 9 V/cm), the conductivity decreases with the increasing field as a function $\sim \exp[-(F)^{1/4}]$. In the strong field range (above 9×10^2 V/cm) the conductivity grows with the field as $\sim \exp(F)$, and for intermediate fields the conductivity is non-field dependent.

I. INTRODUCCIÓN

El transporte eléctrico en los materiales semiconductores desordenados se produce, en general, por saltos de los portadores entre estados localizados en la banda prohibida y puede depender de la densidad de estados (DOS) cerca del nivel de la energía de Fermi [$N(E_F)$], de la fracción volumétrica cristalina (X_c), de la temperatura (T), y del campo eléctrico aplicado (F). El salto o tuneo de los portadores entre un estado ocupado a otro desocupado se conoce como "hopping".

Mott¹ estableció la dependencia de la conductividad a oscuras (σ_d) para el caso de transiciones por fonones de rango variable, según la ecuación:

$$\sigma_d = \sigma_{oo} \exp[-(T_o / T)^\gamma] \quad (1)$$

donde σ_{oo} y T_o son constantes y $\gamma = 1/(d+1)$, siendo d la dimensión del espacio. Para la conducción en tres dimensiones, el exponente resulta $1/4$.

Consideremos el parámetro de localización (LP) definido por:

$$LP = N(E_F) \cdot \alpha^{-3} \quad (2)$$

donde α^{-1} es la longitud de decaimiento de la función de onda electrónica para estados localizados o longitud de superposición de las funciones de onda. Godet² demostró que para un valor alto de LP (rango $10^5 - 1$ eV⁻¹), si el mecanismo de transporte es de hopping monofonónico de rango variable (VRH), para una densidad de estados de forma exponencial, debe existir una correlación lineal

entre los parámetros $\ln \sigma_{oo}$ y $T_o^{1/4}$. Dicha relación fue verificada en las muestras en estudio³. La misma no garantiza por sí sola que el transporte sea del tipo VRH, sino además, los parámetros característicos distancia de hopping ($Rhop$) y la energía de hopping ($Whop$) evaluados con las expresiones siguientes deben tener valores físicamente aceptables

$$Rhop(T) = \frac{3}{8} T_o^{1/4} T^{-1/4} \alpha^{-1} \quad (3)$$

$$Whop(T) = k_B (T_o T^3)^{1/4} \quad (4)$$

Del mismo modo, puede obtenerse un valor estimado para la DOS del parámetro de la pendiente $T_o^{1/4}$. Utilizando un modelo teórico clásico de percolación⁴, se tiene

$$T_o = c^4 \alpha^3 / k_B N(E_F) \quad (5)$$

donde c es un número⁵ en el rango $1.84 - 2.28$ o puede tomar un valor máximo² de $c^4 = 310$ dependiendo del modelo adoptado, y α^{-1} varía típicamente entre $3-30$ Å.

Diversos estudios han reportado conducción no-óhmica en distintos sistemas, siendo los modelos matemáticos usados para explicar los resultados experimentales de la conductividad a oscuras de la forma $\ln \sigma_d(F) \sim F^n$ y $\ln \sigma_d(T) \sim T^m$ donde n y m toman un amplio rango de valores.

En los materiales desordenados, para valores bajos e intermedios del campo eléctrico aplicado ($eF / k_B T \ll 1$),

los efectos, tanto de la temperatura como del campo, deben ser considerados. Ladiou et al.⁶ propusieron una ecuación para la corriente eléctrica que resume varios modelos:

$$I(F, T) = I_1 \exp \left\{ - \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \left[1 - A \frac{(eFL)^\alpha}{(k_B T)^\alpha} + B \left(\frac{eFL}{k_B T} \right)^\beta \right] \right\} \quad (6)$$

donde A , B , α , α' , b , γ son parámetros, y A y B son positivos, y L es una longitud característica. El valor calculado de estos parámetros es diferente según los autores. El primer término de la ecuación (6) corresponde a la ecuación (1) de Mott. El tercer término $B(eFL/k_B T)^\beta$ fue propuesto por Böttger y Bryksin⁷, prediciendo una disminución de la corriente con el campo eléctrico, para bajos valores de F . Para valores intermedios de F , Hill⁸, Pollak y Riess⁹, y Shklovskii¹⁰ predijeron la dependencia de la conductividad (σ_d) con T y F como un producto de funciones exponenciales sin considerar una dependencia con el campo como la del tercer término de la ecuación (6). Pollak y Riess⁹ encontraron, haciendo ciertas aproximaciones, para $eF/k_B T \ll 1$, una dependencia de la conductividad de la forma $\ln \sigma_d \sim F$ y $\ln \sigma_d \sim F^{1/4}$ para $eF/k_B T \gg 1$, mientras que Apsley y Hughes¹¹ encontraron $\ln \sigma_d \sim F^2$ para bajos campos y $\ln \sigma_d \sim F^{-1/4}$ para campos muy intensos. Böttger y Bryksin⁷ predijeron una dependencia $\ln \sigma_d \sim (-F^2)$ a bajos campos.

En este trabajo presentamos los resultados de mediciones de conductividad a oscuras en silicio nanocrystalino dopado con boro, en función del campo eléctrico aplicado. Se observan diferentes comportamientos óhmico y no-óhmico para distintos rangos del campo, proponiendo un modelo matemático para su interpretación.

II. EXPERIMENTAL

Las muestras de silicio nanocrystalino dopadas con boro (nc-Si:H:B) fueron depositadas sobre vidrio Corning 7059 en un reactor de descarga luminiscente asistido por plasma a alta frecuencia (HF-PECVD), de tipo capacitivo. La densidad de potencia de radio frecuencia fue de 110 mW/cm², la presión, 60 Pa y la frecuencia de trabajo de 50 MHz. Los electrodos medían 20 cm de diámetro y se encontraban separados 13 mm. El gas reactivo fue SiH₄ con B₂H₆ altamente diluido en H₂. La concentración de silano utilizada fue del 6 %.

La concentración de diborano en el gas reactivo fue establecida por la relación de presiones parciales de la mezcla preparada previamente, como:

$$C(B_2H_6) = \frac{p(B_2H_6)}{p(B_2H_6) + p(SiH_4)} \times 10^6 \text{ [ppm]} \quad (7)$$

donde $p(B_2H_6)$ y $p(SiH_4)$ son las presiones parciales de diborano y silano, respectivamente. $C(B_2H_6)$ fue

variada en el rango 25 - 10000 ppm. Las muestras son identificadas como "PM x 10⁵" siendo M el flujo de diborano relativo al flujo total de gas, evaluado como $M = C(B_2H_6) \times 10^{-6} \times Q(SiH_4)$ [%], en el rango $1,5 \times 10^{-4}$ % a $6,0 \times 10^{-2}$ %.

La conductividad se midió a partir de las curvas I - V , utilizando dos electrodos en configuración plana, en un crióstato, en el rango 270 - 450 K. Para aplicar campos en el rango $0,1 - 10^3$ V/cm se utilizaron electrodos de pintura de grafito separados 0,1 cm, y para el rango $1 - 2 \times 10^4$ V/cm, electrodos de aluminio separados 0,01 cm, verificándose la superposición de los valores obtenidos en el rango $1 - 10^3$ V/cm.

La velocidad de deposición de las películas fue de entre 0.5 y 1.0 Å s⁻¹, y el espesor de las mismas resultó en el rango 400 - 670 nm

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para todas las muestras la conductividad en función de T y F presenta un comportamiento similar, por lo que se presentan los resultados para una de ellas. En la Figura 1 se presentan las curvas de conductividad en función del campo eléctrico aplicado para la muestra P60, para temperaturas entre 270 y 450 K.

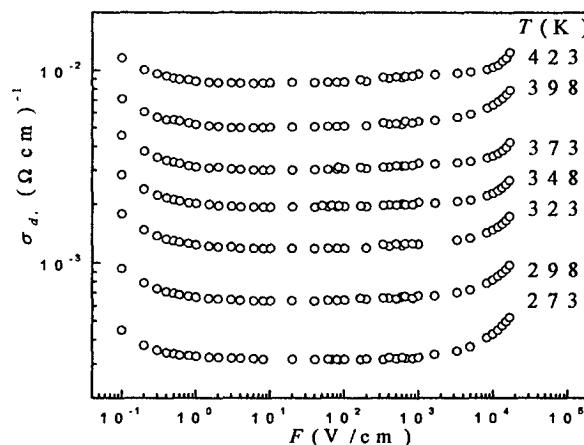


Figura 1: Conductividad vs campo eléctrico aplicado para temperaturas entre 270 y 450 K, para la muestra P60.

Pueden diferenciarse tres regiones. Para campos débiles ($F < F_1$) se presenta un decrecimiento de la conductividad con el campo, para valores intermedios del campo ($F_1 < F < F_S$) se presenta un comportamiento óhmico, y para campos intensos ($F > F_S$), hay un incremento de la conductividad con el campo. Por derivación se obtuvieron los valores límites F_1 y F_S que delimitan estas regiones. Los valores de F_1 resultaron ser decrecientes con la temperatura, mientras los de F_S aumentan con T .

Se presentan a continuación los resultados para cada una de las tres regiones.

Campos intermedios

En el rango de campos intermedios [$F_i(T) < F < F_s$ (T)], con un valor mínimo para F_i (450 K) de 9 V/cm y un valor máximo para F_s (450 K) de 9×10^2 V/cm, la conductividad es independiente del campo. En este rango, los valores experimentales de la conductividad pueden reproducirse con la ecuación (1) de Mott. El mecanismo de transporte predominante en este rango es el VRH, analizado en otros trabajos^{12,13}. Además de comprobar la relación lineal entre $\ln\sigma_{oo}$ y To , los valores obtenidos de $N(E_F)$ con la ecuación (5), para $c = 2$, están de acuerdo con los valores de la bibliografía. Como ejemplo, para la muestra P60 el valor calculado ($\sim 10^{17}$ eV⁻¹ cm⁻¹)^{12,13} y el obtenido por la técnica de fotoconductividad modulada (MPC) (8×10^{16} eV⁻¹ cm⁻¹)¹⁴ coinciden dentro de los límites del error experimental. De igual modo, los parámetros de hopping obtenidos con las ecuaciones (3) y (4), presentan valores razonables¹².

Campos débiles

En la región de campos débiles la conductividad presenta un comportamiento no-ohmico, con valores que pueden ajustarse con una función exponencial decreciente.

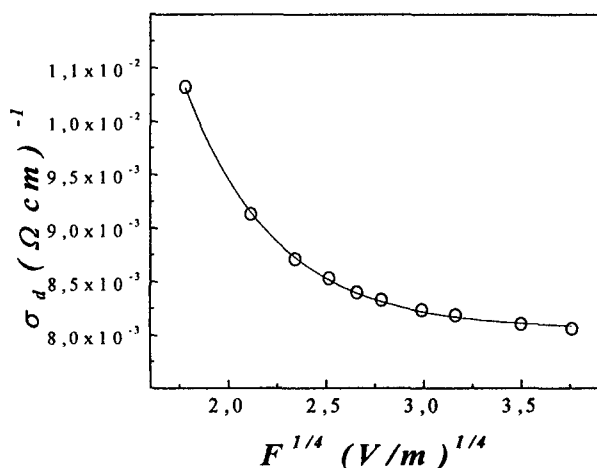


Figura 2: Conductividad vs $F^{1/4}$ para la muestra P60 a 423 K, para campos débiles. La línea continua es un ajuste exponencial.

En la Figura 2 se muestran los valores de conductividad en función de $F^{1/4}$ para la muestra P60 para $F < 9$ V/cm y el correspondiente ajuste con la función:

$$\sigma_d = \sigma_M + B \exp[-(F/F_D)^{1/4}] \quad (8)$$

donde B es un parámetro creciente con T , F_D es una constante, y σ_M es la conductividad de Mott descrita por

la ecuación (1), con un valor de σ_{oo} un factor dos veces mayor para 0,1 V/cm que para 10 V/cm, como se muestra en la Figura 3. En la misma se puede ver que σ_d para el régimen no-ohmico ($F = 0,1$ V/cm), se obtiene el mismo valor de To y se cumple la predicción de Böttger y Bryksin⁷ de que al incrementar el campo aplicado, la conductividad decrece para muy bajos campos, lo cual es compatible con un mecanismo de transporte por hopping⁷.

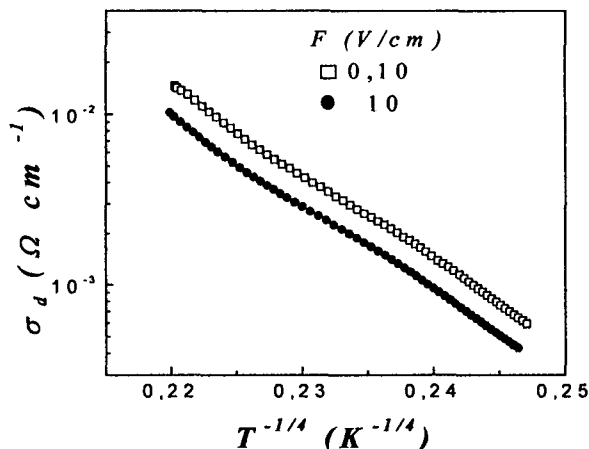


Figura 3: Conductividad vs $T^{-1/4}$ para la muestra P60 para dos valores del campo eléctrico aplicado.

Campos intensos

En la región de campos intensos, para todas las muestras estudiadas, la conductividad en el rango de 9×10^2 V/cm - 2×10^4 V/cm presenta un comportamiento no-ohmico. En la Figura 4 se presentan los valores de conductividad en función de F para la muestra P60 en ese rango de F , cuya dependencia puede modelarse con la función:

$$\sigma_d = \sigma_M + A \exp(F/F_I) \quad (9)$$

donde A y F_I son parámetros dependientes de la temperatura. A es una función exponencial de $T^{-1/4}$.

Nuestro resultado coincide con el de Pollak y Riess⁹ en la condición $eF/k_B T \ll 1$, válida en nuestro caso, el parámetro F_I puede expresarse como:

$$F_I = k_B T / e L \quad (10)$$

donde L es una longitud característica cuyo valor es menor que el radio de hopping para bajos campos (0,17 veces⁹ o 6 veces menor¹⁵). En la Tabla 1 se presentan los valores de dichos parámetros para la muestra P60. A temperatura ambiente, L resulta 0,36 veces el radio de hopping¹² ($Rhop = 2 \times 10^{-6}$ cm).

Mientras el denominador en la función exponencial creciente (9) para campos altos, F_I , disminuye con la temperatura, el denominador en la ecuación (8) para campos bajos, F_D , es una constante.

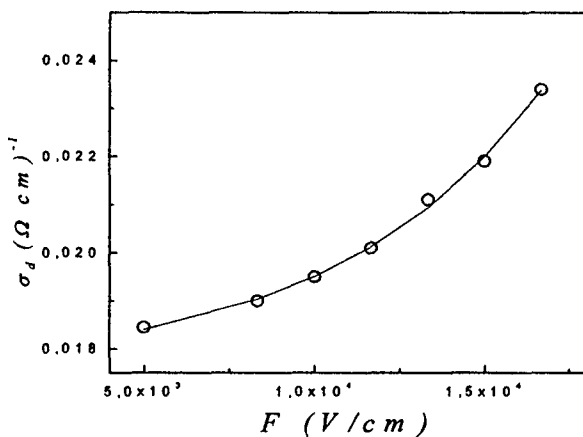


Figura 4: Conductividad vs F para la muestra P60 a 423 K, para campos intensos. La línea continua es un ajuste exponencial.

TABLA 1: VALORES DE A Y F_1 DE LA ECUACIÓN (9) Y L CALCULADA CON LA ECUACIÓN (10) PARA LA MUESTRA P60

T (K)	A ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	F_1 (V/cm)	L (\AA)
273	$1,5 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^4$	72
298	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^4$	120
323	$6,1 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^4$	210
348	$4,6 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^4$	290
373	$4,7 \times 10^{-4}$	$8,6 \times 10^3$	370
398	$2,5 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^3$	550
423	$4,0 \times 10^{-4}$	$6,2 \times 10^3$	590

V. CONCLUSIONES

El resultado básico de este trabajo es que en las películas delgadas de silicio nanocrystalino estudiadas, en una región de campos débiles (por debajo de un valor crítico $F_1 < 9$ V/cm), la conductividad "hopping" decrece con el incremento del campo y que ocurre un comportamiento no-ohmico con una dependencia $\exp[-(F)^{1/4}]$. En la región de campos intensos (superiores a 9×10^2 V/cm) la conductividad crece con el campo como $\exp(F)$. En la región intermedia, la conductividad es independiente del campo aplicado.

Una explicación posible para la región no-ohmica de bajo campo estaría fundada en la teoría de percolaciones. Para distancias largas entre dos sitios en la red que ocupan sucesivamente las cargas por "hopping", los pasos por los que la carga puede moverse presentan vericuetos o sinuosidades, es decir, contienen segmentos en los que la corriente fluye en un sentido opuesto al del campo aplicado (efecto denominado "retorno")¹⁶. Puesto que tales retornos actúan como cuello de botella para la

corriente, en la región no-ohmica a campos débiles, la resistencia del sistema resulta mayor que en la región ohmica.

Sólo cuando el campo supera un valor crítico, para el cual la corriente comienza a fluir a lo largo de los caminos de percolación sin retorno, es que la corriente se mantiene constante con el campo. Para estos campos de valores intermedios, el mecanismo predominante es el de "hopping" de rango variable. Los portadores saltan entre estados localizados próximos en energía, aún cuando estos estén alejados espacialmente.

Un incremento aún mayor del campo produce que la corriente aumente exponencialmente con él, debido a una mayor probabilidad de "hopping". Esta transición de una percolación isotrópica a una directa en la región de alto campo, sería de "hopping" entre vecinos próximos. Los portadores de carga producen un flujo de corriente canalizado por el campo.

La modelización matemática realizada para la conductividad del silicio nanocrystalino en función del campo aplicado requiere aún de una profundización teórica que corrobore las hipótesis aquí planteadas.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó en el marco del proyecto ANPCyT-BID (1201/OC-AR PICT 12-06950) subsidiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y del proyecto CAI+D 2000 (84-6-1) de la Universidad Nacional del Litoral. Los autores agradecen al Ing. G. Risso por el soporte técnico.

Referencias

- Mott N.F. *Phil. Mag.* **19**, 835 (1969)
- Godet C. *J. of Non-Crystalline Sol.* **299**, 333 (2002)
- Concari S.B., Buitrago R.H., Gutiérrez M.T. y Gandía J.J., *J. Appl. Phys.* **94** 4 (2003) 2417
- Böttger H. y Bryksin V.V. *Hopping conduction in solids*. VCH (1985)
- Thamilselvan M., Premnazeer K., Mangalaraj D. y Narayass Sa. K., *Physica B* **337** (2003) 404
- Ladieu F., L'Hôte D. y Tourbot R., *Cond. Mat.* **1** (1999) 433
- Böttger H. y Bryksin V.V., *Phil. Mag. B* **42** 2 (1980) 297; *ibid.*, *Phys. Stat. Sol. B* **96** (1979) 219
- Hill R.M., *Phil. Mag.* **24** (1971) 1307
- Pollak M. y Riess I., *J. Phys. C: Solid State Physics* **9** (1976) 2339
- Shklovskii B.L., *Sov. Phys. Semicond.* **10** (1976) 855
- Apsley, N. y Hughes, H.P., *Phil. Mag.* **31** (1975) 1327
- Concari, S.B. y Buitrago, R.H. *J. of non-Crystalline Solids* (2004) (En prensa)
- Concari, S.B. y Buitrago R.H., *Anales AFA*, **14** (2003) 235-237
- Dussan, A., Schmidt, J.A., Arce, R.D., Buitrago, R.H. y Koropecki, R.R., *J. of non-Crystalline Sol.* (2004) (En prensa)
- Mott, N.F. y Davis, E.A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd. Ed. Oxford University, Oxford, 1979.
- Böttger H. y Bryksin V.V., *Phil. Mag.* **42** 2 (1980) 297