

38  
29



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

**“PREPARACION Y CARACTERIZACION  
DE UNA UNION  $a\text{-Si:H} / \text{SiO}_x / \text{Pd}$  COMO  
SENSOR DE HIDROGENO”.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**F I S I C O**

P R E S E N T A:

**EDUARDO JAVIER RODRIGUEZ URIBE**

MEXICO, D. F.

1990.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

Introducción.....	1
Capítulo I	
1.1 Semiconductores.....	4
1.2 Semiconductores Amorfos.....	24
Capítulo II	
2.1 Unión Metal Semiconductor o Barrera Schottky (Caso Ideal)...	30
2.2 Efecto Schottky.....	34
2.3 Ecuación de Rectificación.....	38
2.3.1 Procesos de Transporte de la Corriente.....	40
2.3.1.1 Emisión Termoiónica.....	41
2.3.1.2 Difusión.....	43
2.3.1.3 Difusión Termoiónica.....	44
Capítulo III	
3.1 Preparación del Sensor.....	47
3.2 Caracterización.....	50
3.3 Discusión.....	68
Conclusión.....	76
Bibliografía.....	78
Referencias.....	80

## INTRODUCCION

En la actualidad uno de los problemas más serios que afronta la humanidad y en caso particular, los habitantes de las grandes urbes, es el de la contaminación ambiental debido al escape de gases y sustancias tóxicas de las grandes industrias y de los medios de transporte que funcionan a base de hidrocarburos. Lo anterior ha sido el catalizador para desarrollar más y mejores sensores para detectar sustancias tóxicas (p.e. bióxido de carbono) y sustancias explosivas ( p.e. hidrógeno ). Estos sensores son importantes en muchos procesos industriales tales como la obtención de hidrógeno y productos químicos, como metanol o la síntesis de gasolina.

El objetivo de este trabajo es la preparación y caracterización de un sensor de hidrógeno. Existen varias clases de sensores de hidrógeno. Aquí se trata una estructura METAL/OXIDO/SEMICONDUCTOR (MOS), la cual se puede analizar como un DIODO tipo SCHOTTKY (que es una unión rectificadora de corriente eléctrica, formada por una unión metal/semiconductor). Esta aproximación es válida si el grosor de la película de óxido usado en la estructura es menor de 100 Å.

La estructura a analizar es:

SILICIO AMORFO HIDROGENADO(a-Si:H)/OXIDO DE SILICIO(SiO<sub>x</sub>)/ PALADIO(Pd)

Para la selección de cada una de las capas se toma en cuenta lo siguiente:

-PALADIO.-El metal de la unión debe de ser sensible al hidrógeno (i.e. el metal debe de pertenecer al grupo de los metales de transición por tener una mayor afinidad electrónica con el hidrógeno). Que disocie al hidrógeno molecular en hidrógeno atómico; dicha acción catalítica

es característica de los metales de transición como el paladio y el platino, entre otros. Que permita el transporte del hidrógeno atómico a través de sí mismo, ya que por su tamaño, el hidrógeno se difunde rápidamente en la mayoría de los metales.

**-OXIDO DE SILICIO.-**Es necesario para prevenir la formación de siliciuro de paladio, el cual inhibe la sensibilidad del diodo a-Si:H/Pd al hidrógeno. Su espesor debe de ser menor de 100 Å para que se mantenga el comportamiento de diodo SCHOTTKY.

**-SILICIO AMORFO HIDROGENADO.-**Se seleccionó el silicio amorfo hidrogenado sobre el silicio amorfo, ya que el número de defectos en la brecha de energías, que es del 1%, hace a este último material poco útil para la investigación tecnológica o científica. El efecto del hidrógeno es reducir el número de defectos del 1 al  $10^{-5}\%$ , lo cual permite el envenenamiento del material y por lo tanto la fabricación de los dispositivos ya conocidos. El costo del silicio amorfo hidrogenado en comparación con el silicio cristalino. Y que la elaboración de esta tesis forma parte del proyecto "Silicio Amorfo Hidrogenado" del Instituto de Investigaciones en Materiales, por lo que se tiene disponibilidad de dicho material.

La detección del hidrógeno se cuantifica a través de las variaciones de las curvas CORRIENTE vs VOLTAJE.

El trabajo esta estructurado como sigue:

En el capítulo I se hace una descripción de las características generales de semiconductores cristalinos y amorfos, además de la estadística para conocer el número de portadores de carga, con lo que se tienen las bases para llegar a la ecuación de rectificación que gobierna el comportamiento eléctrico de diodo Schottky (capítulo II), también se muestra la dependencia de la corriente de saturación con la

temperatura bajo distintas condiciones. En el capítulo III se describe la preparación y caracterización de los sensores, así como el análisis y discusión de los datos obtenidos. Cerrando el trabajo con una conclusión general.

## CAPITULO I

**RESUMEN.**-En este capítulo se hace una descripción en base a la teoría de bandas de semiconductores cristalinos y amorfos en los casos intrínsecos y extrínsecos, respectivamente. Además se hace el desarrollo estadístico que permite conocer el número de portadores de carga en cada caso, lo cual es la base para obtener la ecuación de rectificación que se usa para el análisis de los datos experimentales.

### 1.1 SEMICONDUCTORES

Una propiedad importante de los materiales es su conductividad eléctrica. Algunos materiales llamados tradicionalmente AISLANTES, son muy pobres conductores de electricidad, v.g. DIAMANTE, CUARZO, y en general la mayoría de los sólidos iónicos y covalentes. Otros materiales son excelentes CONDUCTORES de la electricidad; en este grupo están los metales como el COBRE y la PLATA. Una idea cuantitativa de la diferencia la da el cobre cuya conductividad eléctrica a temperatura ambiente es 20 órdenes de magnitud mayor que la del cuarzo. Entre estos dos grupos extremos hay una tercera clase de materiales, llamados SEMICONDUCTORES. En general, en el cero absoluto un semiconductor se convierte en un aislante.

Las propiedades eléctricas características de los semiconductores están determinados por: la excitación térmica de los portadores de carga, impurezas, defectos de la red etc.. Estos materiales tienen una resistividad eléctrica en el intervalo de  $10^{-3}$  a  $10^9$   $\Omega$ -cm a temperatura ambiente, estando este rango entre los conductores ( $10^{-6}$

( $\Omega$ -cm) y los aislantes ( $10^{14}$  A  $10^{22}$   $\Omega$ -cm). Además la conductividad eléctrica de los semiconductores depende fuertemente de la temperatura. A temperatura ambiente los semiconductores son peores conductores de la electricidad en comparación con los metales. Sin embargo, su conductividad aumenta con la temperatura, mientras que la de los metales disminuye.

Desde el punto de vista de la estructura los semiconductores se clasifican en cristalinos y amorfos:

### SEMICONDUCTORES CRISTALINOS

Este tipo de semiconductores tiene una estructura atómica tridimensional con una periodicidad perfecta (o cuasi-perfecta) de largo alcance, lo cual facilita el estudio de las propiedades físicas de dichos materiales.

Se pueden distinguir dos tipos de semiconductores en base a su composición; es decir, de acuerdo a la cantidad de los elementos que lo forman; a) en intrínsecos si sus propiedades eléctricas dependen únicamente de su propia estructura y b) extrínsecos si sus propiedades dependen de agentes o elementos externos incorporados en el material (ENVENENAMIENTO).

Para explicar el origen del comportamiento eléctrico de metales, aislantes, semiconductores intrínsecos y extrínsecos se usa el MODELO DE BANDAS DE ENERGIA, por lo que es conveniente hacer una pausa y dar una explicación breve de dicho modelo.

### TEORIA DE BANDAS



Mediante el uso de la mecánica cuántica se ha determinado que la energía de los electrones en los átomos (y en general de cualquier partícula ligada) está cuantizada, es decir hay niveles discretos de energía; además, ha permitido conocer la energía que deben poseer los electrones de un átomo cualquiera y el número de electrones que debe ocupar cada nivel. Los electrones se distribuyen en los niveles ocupando primero los de menor energía.

Para sólidos (de átomos idénticos) se tiene que si hay  $N$  átomos, dada la proximidad entre ellos, cada nivel de energía original se convierte en  $N$  niveles. Ya que todos los electrones que ocupan un cierto estado permitido en los átomos individuales, al interactuar entre sí adquieren energías ligeramente diferentes. Si la cantidad de átomos es muy grande los  $N$  niveles que se forman se pueden ver como si fueran una banda de energía permitida. De acuerdo con la aproximación del electrón libre, en los sólidos se tiene que la anchura de las bandas permitidas aumenta conforme la energía se incrementa, mientras que el ancho de las bandas prohibidas disminuye. Se puede demostrar que el concepto de banda de energía es un resultado que se obtiene de la periodicidad del potencial en el sólido cristalino. Se toma un potencial dado por un serie de pozos de potencial idénticos ordenados periódicamente. Se resuelve la ecuación de Schrödinger para dicho potencial con la ayuda del artificio ideado por Kronig y Penney en 1931, el cual consiste en mantener constante el área de la barrera de potencial. Obteniéndose finalmente una ecuación en términos de los parámetros del pozo y de la partícula. Para mayor detalle del procedimiento y del significado de cada uno de los términos de la ecuación, se refiere al lector al libro de Bube (Ref. 13 Cap. 7). La ecuación es;

$$\cos(ka) = (P/\beta a) \operatorname{sen}(\beta a) + \cos(\beta a). \quad 1.1.1$$

Graficando el lado derecho de la ecuación 1.1.1 como función de  $\beta a$  se obtiene la Fig. 1.1.1

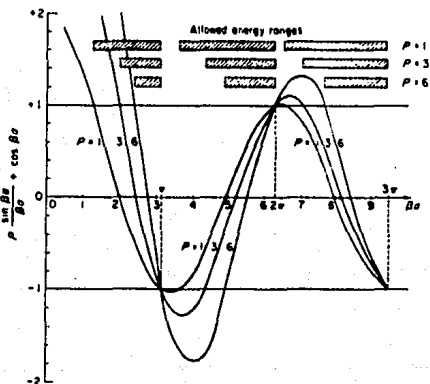


Fig. 1.1.1 Bandas permitidas (Allowed) y prohibidas obtenidas con la aproximación de Kronig-Penney aplicada a la serie periódica de pozos cuadrados de potencial.

donde la parte real de la gráfica comprendida entre  $-1$  y  $1$  da las bandas permitidas, mientras que la parte imaginaria corresponde a las bandas prohibidas. Se observa que los puntos de transición entre las bandas prohibidas y permitidas se tienen cuando  $\beta a = n\pi$ , los cuales corresponden a  $\cos(ka) = \cos(\beta a)$  lo cual implica que  $k = n\pi/a$ . Por otra parte, la ley de Reflexión de Bragg en una dimensión está dada por

$$n\lambda = 2d ; \text{tomando } d = a \text{ y } \lambda = 2\pi/k \quad 1.1.2$$

se tiene que

$$2n\pi/k = 2a \text{ despejando } k, k = n\pi/a \quad 1.1.2$$

por lo que los puntos de transición corresponden a una reflexión de Bragg.

En comparación con la gráfica  $E$  vs  $k$  para el electrón libre, la cual es continua; se observa que el efecto del potencial periódico es abrir brechas de energía en la gráfica  $E$  vs  $k$  para los valores de  $k$  correspondientes a una reflexión de Bragg. Se puede considerar que cada segmento de esta curva todavía mantiene un comportamiento tipo electrón libre, excepto en  $k = n\pi/a$ . Este tipo de representación se conoce como **EXTENDIDA**, ya que se grafica  $E(k)$  para todos los valores de  $k$ . (Fig. 1.1.2 (a)). Otro tipo de representación conocida como **REDUCIDA** se obtiene trasladando por múltiplos de  $2\pi/a$  los segmentos individuales, dentro de los límites de  $k = \pm \pi/a$ , como se muestra en la figura. (Fig 1.1.2 (b)). Esto no afecta la solución de la ecuación 1.1.1 ya que  $\cos(ka)$  no cambia.

Se comprueba (Mc Kelvev Secc. 8.4), que el análogo de la segunda Ley de Newton para el momentum del cristal (definido por  $\hbar k$ ) muestra un comportamiento similar al del momentum del electrón libre en el vacío, con la única diferencia de que el factor de proporcionalidad entre la fuerza (producida por un campo externo  $E$  actuando sobre un electrón;  $F = eE$ ) y la aceleración, en el caso del cristal, se conoce como **MASA EFECTIVA** ( $m^*$ ), la cual está dada por

$$m^* = \hbar^2 / (d^2\varepsilon / dk^2), \quad 1.1.4$$

la cual es positiva para electrones en el fondo de una banda y negativa para electrones en la cima de la banda. Donde una masa negativa simplemente indica que la dirección de la aceleración de los electrones es opuesta a la fuerza que la produce. Ejemplo de esto es

## la reflexión de Bragg.

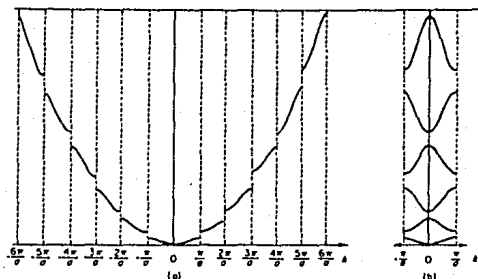


Fig. 1.1.2 (a) Representación extendida del efecto producido por un potencial periódico sobre un electrón libre. Se tiene un reflexión de Bragg para  $K = n\pi/a$  ( $a =$  ancho de un pozo + la distancia entre dos pozos consecutivos). (b) Primera zona de Brillouin en la representación reducida.

En general la relación entre  $E$  y  $k$  es parabólica o muy cercana a ésta en el intervalo de energías accesible a los electrones del cristal (Ref. 14). En la Fig. 1.1.2 (a) se ve que la curva  $E$  vs  $k$  siempre tiene una forma parabólica en los límites superior e inferior de las bandas de energía permitidas, por lo que la masa efectiva es básicamente una constante, del orden de la cantidad promedio de energía ganada o cedida por un electrón en una dispersión individual, similar a  $KT$ , confinando al electrón a un pequeño segmento de la curva  $E$  vs  $k$ , la cual, como ya se mencionó, se puede aproximar por una parábola. Si la masa efectiva es una constante, entonces el comportamiento dinámico del electrón será igual al del electrón libre con masa efectiva en vez de su masa gravitacional.

Con la teoría de bandas se puede hacer notar la diferencia entre METALES, SEMICONDUCTORES Y AISLANTES, para lo cual primero se definen los conceptos de BANDA DE CONDUCCION y BANDA DE VALENCIA.

La última banda completamente llena a temperatura cercana al cero absoluto, se conoce como BANDA DE VALENCIA. La banda inmediata superior se denomina BANDA DE CONDUCCION la cual puede estar vacía o semivacía. Al aplicar un campo eléctrico externo a estas bandas, se tiene que los electrones en la banda semivacía (de conducción) pueden moverse a los estados vacíos, obteniéndose una corriente neta; no así en la banda llena (de valencia), ya que los electrones no tienen estados disponibles para poder moverse dentro de esta banda. Se tendrá una corriente eléctrica cuando una banda esté semillena o semivacía. Para bandas totalmente llenas o vacías no se tiene una corriente. Se define un HUECO como la falta de un electrón en la banda de valencia, de tal manera que la conductividad eléctrica en un banda semillena se deba al movimiento del electrón faltante o hueco. Esta "partícula" tiene carga y masa efectiva positivas, mientras que el electrón faltante tiene carga y masa efectiva negativas. No se debe confundir un hueco (asociado con un estado electrónico vacío en la banda de valencia) con una vacancia en la estructura (un estado iónico o atómico).

En los metales los efectos eléctricos ocurren en una sola banda parcialmente llena de electrones (banda de conducción), por lo que los electrones se comportan como electrones libres y por lo tanto portadores de carga. Mientras que en los aislantes, se tiene la última capa totalmente llena (banda de valencia) y la siguiente banda completamente vacía (banda de conducción), con las características de que la (energía de) separación entre la banda llena (valencia) y la

banda vacía (conducción) es tan grande, que físicamente, no es posible excitar electrones térmicamente desde el límite superior de la banda de valencia al límite inferior de las bandas de conducción. Finalmente, en los semiconductores, la única diferencia con los aislantes, es que la brecha de energía prohibida es pequeña, de tal manera que hay una buena probabilidad de excitar electrones de la banda de valencia a la de conducción. Por lo que se dice que la diferencia entre semiconductores y aislantes es más de grado que de forma. LA Fig. 1.1.3 muestra la diferencia entre metales, semiconductores y aislantes de acuerdo a la teoría de bandas. Otros conceptos importantes en el estudio de las propiedades eléctricas de los semiconductores basado en la teoría de bandas son:

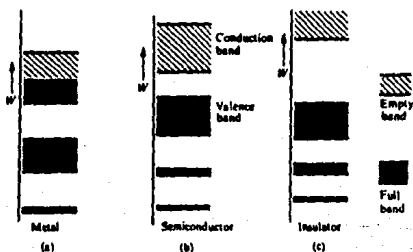


Fig. 1.1.3 Diagrama que muestra la diferencia entre metales, semiconductores y aislantes de acuerdo a la teoría de bandas. (a) en un metal hay una banda parcialmente llena; (b) en un semiconductor, la banda de valencia está llena y la de conducción vacía; (c) la brecha de energía entre las bandas de conducción y valencia es más grande en un aislante que en un semiconductor.

a) **BANDA o BRECHA DE ENERGIA PROHIBIDA ( $E_g$ ).**- De acuerdo a lo discutido sobre el origen de las bandas, la brecha prohibida es tal que ningún electrón puede tener estas energías. Es la diferencia en energía entre el mínimo de la banda de conducción ( $E_c$ ) y el máximo de la banda de valencia ( $E_v$ ). En símbolos  $E_g = E_c - E_v$ .

b) **BANDA PERMITIDA.**- Puede haber electrones con estas energías

Una vez que se han presentado los conceptos básicos de la teoría de bandas, se retoma la discusión de los semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

En términos de la teoría de bandas, se tiene:

**Semiconductores intrínsecos.**- Puros, si sus propiedades eléctricas dependen de los electrones térmicamente excitados de la banda de valencia a la de conducción. El (Nivel de Fermi se define más adelante) se encuentra en el medio de la brecha de energía (Fig. 1.1.4).

**Semiconductores extrínsecos.**- Si sus propiedades eléctricas dependen de los electrones aportados a la banda de conducción o capturados de la banda de valencia por impurezas. El nivel de Fermi para un semiconductor extrínseco tipo-n está en un nivel de energía superior comparado con el nivel de Fermi de un semiconductor intrínseco; mientras que para un semiconductor tipo-p, el nivel de Fermi está en un nivel inferior de energía comparado con el nivel de Fermi intrínseco. (Fig. 1.1.5)

Hasta ahora se han considerado los posibles estados que pueden ser ocupados por un electrón, entonces cabe preguntar ¿cuáles estados están ocupados ?.

Como el fondo de la banda de conducción y la cima de la banda de valencia se pueden aproximar a una dependencia parabólica de E con k,

el comportamiento de huecos y electrones en esa región es esencialmente el de una partícula libre con masas efectivas apropiadas. Con lo que se tiene que las densidades de estados son básicamente las del electrón libre, la cual se define como el número de estados con energía comprendida entre  $E$  y  $E + dE$ . La densidad de estados para la banda de conducción es

$$g_c(E)dE = \frac{8\sqrt{2\pi}}{h^3} (m_n^0)^{3/2} \sqrt{E - E_c} dE \quad (E > E_c) \quad 1.1.5$$

mientras que para la banda de valencia es

$$g_v(E)dE = \frac{8\sqrt{2\pi}}{h^3} (m_p^0)^{3/2} \sqrt{E_v - E} dE \quad (E < E_v) \quad 1.1.6$$

con  $m_n^0$  y  $m_p^0$  las masas efectivas para electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, respectivamente.

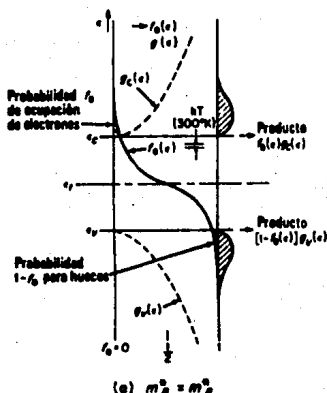


Fig. 1.1.6. Diagrama que muestra la localización del nivel de Fermi  $E_f$  para un semiconductor intrínseco.



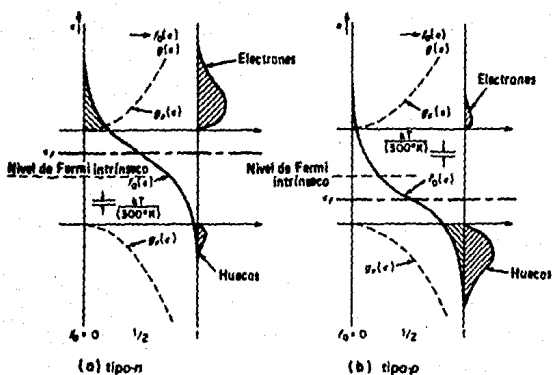


Fig. 1.1.5. Nivel de Fermi para semiconductores:  
a) tipo-n y b) tipo-p.

El otro factor que interviene en la cuantificación de las poblaciones de huecos y electrones es la función de distribución, que en este caso es la de Fermi-Dirac, cuyas características más importantes son; las partículas son indistinguibles y cumplen con el principio de exclusión de Pauli. El desarrollo matemático para llegar a la función de distribución de FERMI-DIRAC se puede ver en cualquier libro de Estado Sólido, en particular en Mc Kelvey Secc. 5.5. Dicha función de distribución para electrones está dada por

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/KT}} \quad 1.1.6$$

siendo  $E_f$  el NIVEL DE FERMI, el cual representa la energía a la cual la probabilidad de ocupación de huecos y electrones es de  $1/2$ ,  $K$  la

Constante de Boltzmann y T la Temperatura Absoluta.

Para un semiconductor intrínseco a temperatura T el número de electrones por unidad de volumen en la banda de conducción en equilibrio térmico ( $n_c$ ) y el número de huecos por unidad de volumen en la banda de valencia en equilibrio térmico ( $p_v$ ) se pueden determinar como función de la temperatura aplicando la estadística de Fermi-Dirac (Ec. 1.1.7) a un conjunto apropiado de niveles con un solo electrón; es decir:

$$n_c(T) = \int_{E_c}^{\infty} dE g_c(E) / \langle e^{(E - E_f) / KT} + 1 \rangle,$$

$$p_v(T) = \int_{-\infty}^{E_v} dE g_v(E) \langle 1 - 1 / [ e^{(E - E_f) / KT} + 1 ] \rangle, \quad 1.1.8$$

$$= \int_{-\infty}^{E_v} dE g_v(E) / \langle e^{(E_f - E) / KT} + 1 \rangle,$$

donde  $g_{c,v}(E)$  es la densidad de estados de energía en las bandas de conducción y valencia dadas por las ecuaciones 1.1.5 y 1.1.6 respectivamente;  $E_v$  = Borde de la Banda de Valencia;  $E_c$  = Fondo de la Banda de Conducción.

Cabe aclarar que el efecto de las impurezas es introducir niveles adicionales de energía entre  $E_v$  y  $E_c$ . En este caso, para calcular los valores de  $n_c$  y  $p_v$  se toma el efecto de las impurezas a través del nivel de Fermi  $E_f$ . Para determinar  $E_f$  se deben conocer las concentraciones y tipo de impurezas. Sin embargo se puede obtener

información de utilidad a partir de un análisis simplificado de las ecuaciones 1.1.8 mediante las condiciones:

$$E_c - E_f \gg KT \quad ; \quad E_f - E_v \gg KT, \quad 1.1.9$$

Y se procede como sigue:

obteniéndose los valores de  $n_c$  y  $p_v$  e información de los niveles de impureza y calculando el valor real del nivel de Fermi y comprobar que esté en el intervalo dado por 1.1.9. Si el proceso anterior es válido, se tiene un semiconductor NO-DEGENERADO.  $E_c - E_f \gg KT$  implica que  $E_f$  está a varias unidades  $KT$  -que para la temperatura ambiente de 300 °K,  $KT$  es  $\approx (1/40)$  eV- lejos del borde de la banda de conducción. Y,  $E_f - E_v \gg KT$  implica que  $E_f$  está alejado varias unidades  $KT$  de la banda de valencia.

Si por el contrario, la condición 1.1.9 no es válida, el semiconductor es DEGENERADO y la simplificación dada por 1.1.9 no puede ser aplicada a 1.1.8.

En el caso no-degenerado, 1.1.9 implica que la función de FERMI-DIRAC se puede tratar como una función de MAXWELL-BOLTZMANN, quedando 1.1.8 como sigue:

$$n_c(T) = N_c(T) e^{-(E_c - E_f)/KT} \quad ; \quad 1.1.10$$

$$p_v(T) = P_v(T) e^{-(E_f - E_v)/KT}$$

donde

$$N_c(T) = \int_{E_c}^{\infty} dE g_c(E) e^{-(E-E_c)/KT}$$

Y

1.1.11

$$P_v(T) = \int_{-\infty}^{E_v} dE g_v(E) e^{-(E_v-E)/KT}$$

El hecho de que los intervalos de las integrales en 1.1.11, comprendan los puntos para los cuales los argumentos de la exponencial se hacen cero, indica que  $N_c(T)$  y  $P_v(T)$  varían relativamente poco con  $T$ , en comparación con las exponenciales de 1.1.10. Las únicas contribuciones apreciables a las integrales 1.1.11 se obtienen para valores de energía menores que  $KT$ ; para este rango se puede tomar la aproximación para la densidad de estados de energía  $g_{c,v}$  (definidas anteriormente) como sigue:

$$g_{c,v}(E) = (2 | E - E_{c,v} | )^{1/2} ( ( m_{c,v}^{3/2} ) / ( h^3 \pi^2 ) ) \quad 1.1.12$$

quedando finalmente:

$$N_c(T) = 2.5 (m_c/m)^{3/2} (T/300K)^{3/2} \times 10^{19} / \text{cm}^3,$$

1.1.13

$$P_v(T) = 2.5 (m_v/m)^{3/2} (T/300K)^{3/2} \times 10^{19} / \text{cm}^3,$$

con  $T$  la temperatura absoluta,  $m_{c,v}^2$  es el producto de los valores principales del tensor de masa efectiva de la banda de conducción (valencia) -i.e., su determinante-, el cual es la generalización a tres dimensiones del concepto de masa efectiva ya mencionado.

En 1.1.10 se tiene que los factores exponenciales son menores de 1 al menos en un orden de magnitud, y como los valores típicos de  $m_c/m$  y  $m_v/m$  son del orden de la unidad (Ref. 11); lo que dice la ecuación 1.1.13 es que el límite máximo (absoluto) de la concentración de portadores en un semiconductor no degenerado es de  $10^{18}$  PORTADORES/cm<sup>3</sup>.

Multiplicando ambas ecuaciones de 1.1.10 se elimina la dependencia de  $E_f$

$$n_c p_v = N_c N_v e^{-(E_c - E_v)/KT} = N_c N_v e^{-E_g/KT}. \quad 1.1.14$$

La ecuación 1.1.14 se conoce como LEY DE ACCION DE MASAS y lo que dice es que para una temperatura dada, basta con conocer una de las densidades de portadores para conocer la otra.

Aún con todo lo anterior no se pueden determinar el nivel de Fermi ( $E_f$ ) hasta no conocer el valor de  $n_c(T)$  y  $p_v(T)$ , los cuales se determinan experimentalmente.

Dependiendo de si el semiconductor es; a)INTRINSECO o b)EXTRINSECO, se puede obtener información acerca de  $E_f$  haciendo las suposiciones adecuadas para cada caso.

a)INTRINSECO.-Aquí la pureza del cristal es tal, que se desprecian las contribuciones producidas por las impurezas, por lo que tenemos que el número de electrones en la banda de conducción es igual al número de huecos en la banda de valencia;

$$n_c(T) = p_v(T) = n_i(T). \quad 1.1.15$$

Tomando este resultado en la Ley de Acción de Masas, se obtiene

$$n_i(T) = 1/4(2KT/\pi \hbar^2)^{3/2} (m_0 m_v)^{3/4} e^{-(E_g/2KT)}, \quad 1.1.16$$

$$= 2.5(m_0/m)^{3/4} (m_v/m)^{3/4} (T/300K)^{3/2} e^{-(E_g/2KT)} \times 10^{10}/\text{cm}^3.$$

Si siguiendo con el procedimiento para semiconductores NO-DEGENERADOS -i.e. que se cumpla 1.1.9- , se define  $E_{Fi}$  como el valor del nivel de Fermi para el caso intrínseco. Se llega finalmente a las expresiones para el nivel de Fermi Intrínseco siguientes:

$$E_i = E_{Fi} = E_v + (1/2)E_g + KT \ln(p_v/n_c), \quad 1.1.17$$

$$E_{Fi} = E_v + (1/2)E_g + (3/4)KT \ln(m_v/m_c). \quad 1.1.18$$

En estas dos últimas expresiones se tiene que para  $T \rightarrow 0$ ;  $E_{Fi}$  está localizado a la mitad de la brecha de energía. Además como  $\ln(m_v/m_c)$  es un número de orden 1,  $E_{Fi}$  no se aparta del centro de la brecha por más de  $KT$ . Para  $E_g \gg KT$ ,  $E_{Fi}$  estará alejado de los límites de la brecha ( $E_c$  y  $E_v$ ) en comparación con  $KT$  (Fig. 1.1.6) , con lo que se cumplen las condiciones de NO-DEGENERACION y la ecuación 1.1.16 es la manera válida de obtener los valores (comunes) de  $n_c$  y  $n_p$ . La condición de que  $E_g \gg KT$  se cumple en casi todos los semiconductores a temperatura ambiente.

#### b) EXTRINSECO.-Características Generales:

En este caso  $n_c$  no necesita ser igual a  $p_v$ , entonces

$$n_c - p_v = \Delta n \neq 0 \quad 1.1.19$$

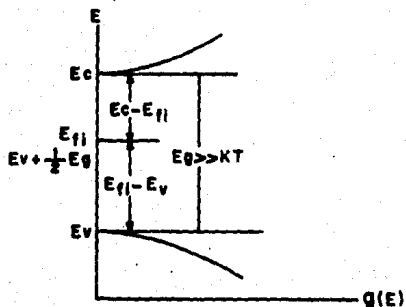


Fig. 1.1.6. En un semiconductor intrínseco con una brecha de energía mucho mayor que  $KT$ , el nivel de Fermi intrínseco no se aparta del centro de la brecha por más de  $KT$ .

Por otra parte la ecuación 1.1.14 se cumple independientemente de las impurezas, y además

$$n_i^2 = n_c p_v \quad 1.1.20$$

Combinando las expresiones 1.1.19 y 1.1.20 se pueden expresar  $n_c$  y  $p_v$  para el caso extrínseco en términos de su valor intrínseco  $n_i$  y la desviación del comportamiento intrínseco  $\Delta n$ , como:

$$\begin{bmatrix} n_c \\ p_v \end{bmatrix} = \frac{1}{2} [(\Delta n)^2 + 4n_i^2]^{1/2} \pm (1/2)\Delta n \quad 1.1.21$$

La cantidad  $\Delta n/n_i$  se define como la medida de la importancia de las

impurezas como una fuente de portadores.

Ya que se ha hecho notar que si la brecha de energía  $E_g$  es muy grande comparada con  $KT$ , entonces  $E_i$  debe satisfacer la suposición 1.1.9-de la no degeneración-.

Se requiere que si  $E_i$  se encuentra alejado de  $E_c$  o  $E_v$  en la escala de  $KT$ , entonces que  $E_i$  también lo esté, a menos que  $\Delta n$  sea muchos órdenes de magnitud mayor que  $n_i$ . (Fig. 1.1.6).

Nótese que cuando  $\Delta n$  es muy grande comparado con  $n_i$ , 1.1.21 indica que la densidad de algunos de los portadores es prácticamente igual a  $\Delta n$ , mientras que el otro tipo de portadores es más pequeño por un factor  $(n_i/\Delta n)^2$ . Además cuando las impurezas proporcionan la mayor fuente de portadores, uno de los dos tipos será dominante. Un semiconductor extrínseco se llama tipo-n o tipo-p de acuerdo a si los portadores mayoritarios son electrones o huecos, respectivamente.

Para completar la especificación de la densidad de portadores en un semiconductor extrínseco, se debe determinar  $\Delta n$  o  $E_i$ . Para hacer esto último, se debe examinar la naturaleza de los niveles electrónicos introducidos por las impurezas y la mecánica estadística de la ocupación de dichos niveles en el equilibrio térmico.

Finalmente se presentan de manera más bien cualitativa los fenómenos de conducción en semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

### Conductividad en los Semiconductores Intrínsecos.

Un semiconductor a una temperatura de  $0^\circ K$  es un aislante, debido a que la banda de conducción está vacía y separada por una brecha de energía  $E_g$  de la banda de valencia.

En los semiconductores covalentes la conducción se puede explicar



de la siguiente manera:

Los electrones de la banda de valencia ocupan enlaces covalentes, los cuales pueden ser rotos por la agitación térmica de la red, quedando con libertad para moverse por la red. (Fig. 1.1.7)

El electrón excitado térmicamente deja tras de sí un defecto localizado o hueco, y debido a que los electrones de los enlaces covalentes adyacentes pueden moverse con bastante facilidad, uno de éstos puede moverse para ocupar el hueco dejado por el electrón excitado térmicamente, dejando a su vez un hueco tras de sí, por lo que al repetirse este proceso, se puede ver como la migración del hueco. Resumiendo; La corriente eléctrica puede deberse tanto al movimiento de los electrones "libres" en la banda de conducción como a la migración de electrones de valencia dentro y fuera de estados vacíos de la banda de valencia, que se visualiza como la migración de huecos con carga positiva.

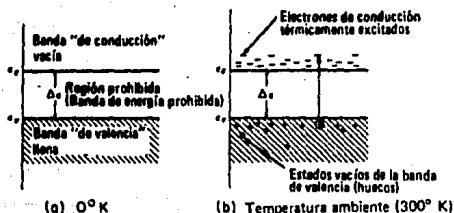


Fig. 1.1.7. Bandas de conducción y valencia de un semiconductor (a) al cero absoluto, (b) a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados.

## Conductividad de los Semiconductores Extrínsecos.

Como ya se dijo, las características eléctricas de este tipo de materiales depende de su composición. Así, se tiene que para semiconductores binarios, el tipo de semiconductor (n, p o i) está determinado por la relación que hay entre las cantidades de cada uno de los elementos.

Esta descripción se limita a los procesos presentes en los semiconductores elementales como silicio o germanio.

La conductividad para este tipo de semiconductores depende de el tipo de contaminación o impureza agregada al cristal, aquí se pueden identificar dos casos:

(i) IMPUREZAS DONADORAS.-En este caso lo que se tiene son átomos de impureza sustitucional con un electrón de valencia más que los átomos del cristal puro -al que contamina- ; por lo que todos los electrones del átomo sustitucional, excepto uno, forman enlaces covalentes y que el que no forma un enlace queda atado al átomo de impureza por medio de fuerzas electrostáticas débiles, por lo que se puede ionizar fácilmente mediante agitación térmica -aún a temperatura ambiente- para obtener una conductividad electrónica adicional. Como ya se ha mencionado a este tipo de semiconductores se les conoce como tipo-n. (Fig. 1.1.8)

(ii) IMPUREZAS ACEPTORAS.-Aquí los átomos de impureza tienen un electrón de valencia menos que el átomo al que substituyen en el cristal puro, por lo que al formarse los enlaces covalentes, se tendrá que de los enlaces originales -antes de introducir la impureza- se formarán el mismo número menos uno, quedando este último como un

enlace incompleto, debido a la falta de un electrón. Como se sabe la falta de un electrón se puede ver como si existiera un hueco. Además como los electrones de los enlaces vecinos pueden emigrar fácilmente, uno de ellos puede ocupar el hueco dejando tras de sí un nuevo hueco; y como no se puede distinguir entre un hueco formado termicamente de uno "proporcionado" por impurezas ACEPTORAS, otro electrón tenderá a moverse y ocupar el hueco producido por el electrón que viajó hacia el estado de impureza, y así sucesivamente. Esto se puede ver como si el hueco estuviera migrando y los átomos que forman la red -excepto las impurezas que quedan cargadas negativamente- quedarán con una carga positiva si alguno de sus electrones migra hacia un hueco vecino. Este tipo de semiconductores se conocen como tipo-p. (Fig. 1.1.8)

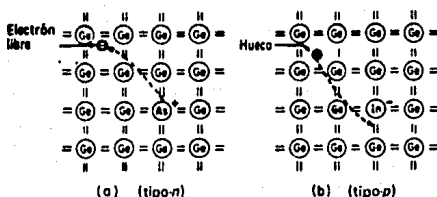


Fig. 1.1.8. (a) Electrón libre originado por la ionización de un átomo de impureza de arsénico de sustitución, (b) hueco libre por la ionización de un átomo de indio de impureza sustitucional.

## 1.2 SEMICONDUCTORES AMORFOS

Una característica básica de los semiconductores amorfos es que no tienen una estructura periódica tridimensional de largo alcance como la que tienen los semiconductores cristalinos, aunque sí se tienen

estructuras periódicas de corto alcance.

Se presenta una descripción de un semiconductor amorfo en términos de la estructura electrónica y de las bandas de energía y movilidad.

Supóngase un semiconductor cristalino. Si se comienza a introducir defectos en la estructura que produzcan enlaces incompletos, de tal manera que se mantenga un predominio de la estructura cristalina; estos defectos introducirán estados en la banda prohibida. Las energías de tales estados dependerán de los detalles de la estructura y por lo tanto se distribuirán a través de la brecha, los estados que se encuentran cerca del centro de la brecha, son localizados; mientras que los que están cerca de los bordes de banda son extendidos (o también no localizados). A medida que los defectos aumentan se obtiene un sistema como el de la figura. (Fig. 1.2.1). Más precisamente, los estados **EXTENDIDOS** son aquellos para los cuales la probabilidad de encontrar una partícula en cualquier parte de un sistema desordenado es la misma. Un estado **LOCALIZADO** es aquel para el cual la probabilidad de encontrar una partícula en una región finita es mayor que el resto del sistema. Dichos estados están asociados a desórdenes en la estructura. La Fig. 1.2.2 muestra el modelo más simple para la densidad de estados de una banda de energía en un material desordenado (amorfo). Hay una banda de estados extendidos dentro de las energías  $E_c$  y  $E_v$ , con colas de estados localizados fuera de estas (áreas sombreadas). Estados localizados y extendidos no pueden pertenecer a una misma energía, por lo que debe haber dos energías características ( $E_c$  y  $E_v$  en la Fig. 1.2.2) que separan los estados localizados de los extendidos. Dichas energías se conocen como **LIMITES DE MOVILIDAD**. La región comprendida entre estos límites se conoce como **BRECHA DE MOVILIDAD**, la cual, únicamente contiene estados localizados,

en donde la movilidad electrónica es nula. (Ref. 16)



Fig. 1.2.1. Diagrama de los niveles de energía para un semiconductor amorfo. La brecha de energía del semiconductor cristalino es reemplazada por un rango de energía en el cual los niveles tienen densidades bajas y son localizados, la localización se representa por líneas cortas. A bajas temperaturas, los estados abajo del nivel de Fermi están ocupados, mientras que los que están arriba del nivel de Fermi no lo están. La conducción sólo es posible para electrones o huecos que son térmicamente excitados hacia los niveles de propagación; i.e., los niveles que se encuentran afuera de la banda de movilidad.

Es de esperarse que el número de electrones sea tal, que se llenen los estados hasta una energía cerca del centro de lo que era la brecha prohibida. A esa energía la densidad de estados (todos localizados) puede ser muy baja, pero diferente de cero.

Desde el punto de vista de la teoría de bandas, debido a que en este tipo de semiconductores la estructura de bandas de energía depende básicamente de los arreglos de los átomos vecinos más

cercanos, el rompimiento de la periodicidad de largo alcance introduce bordes de banda suaves obteniendo una transición gradual de los estados extendidos (donde los portadores son libres de moverse), a estados localizados (niveles de trampa), en los cuales los portadores están localizados. El grado de localización depende del tipo y grado de defecto (desorden) en el material, y las colas de las bandas asociadas pueden ser anchas o angostas. Cuando las colas son anchas,  $E_r$  está por lo general localizada en un cuasi-continuo de estados localizados, más que en una banda prohibida vacía de estados. En la ausencia de impurezas,  $E_r$  estará aproximadamente a la mitad de la brecha de movilidad (la brecha entre los dos límites de movilidad). (Fig. 1.2.1)

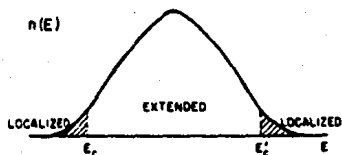


Fig. 1.2.2 Modelo simplificado de la densidad de estados de una banda de energía en un material desordenado (amorfo). Los estados extendidos (EXTENDED) se encuentran dentro de la banda de energía comprendida entre  $E_c$  y  $E_c'$ , con estados localizados (LOCALIZED) en las colas de las bandas (área sombreada).

En presencia de un tipo de impureza,  $E_r$  estará más cerca de uno de los bordes de movilidad. Sin embargo las impurezas deben de competir con los estados intrínsecos localizados, ya que entre más anchas sean

las colas, menos efectivas son las impurezas.

La conducción puede ocurrir únicamente por los electrones en los estados de propagación que están bastante arriba del nivel de Fermi o por los huecos que están bastante abajo del nivel de Fermi. La ocupación de estos niveles está determinada por la función de Fermi como si no hubiera un gran número de trampas localizadas y la conductividad es además muy parecida a la de un semiconductor cristalino intrínseco con una brecha de energía dada por la brecha de movilidad en la Fig. 1.2.1. A temperaturas ambiente esta conductividad es muy baja.

Aún cuando se ha visto que no es muy fácil incrementar la conductividad por medio de impurezas, es posible incrementar la conductividad si se inyecta un gran número de electrones (o huecos), i.e., aplicando un voltaje alto a un contacto metálico sobre el semiconductor.

Es cierto que existen notables diferencias en algunos parámetros que gobiernan el comportamiento electrónico de semiconductores cristalinos y amorfos. En el presente trabajo, es suficiente saber que las expresiones que se utilizan para la conductividad en el caso del silicio amorfo son similares a la del silicio cristalino, ya que la movilidad es nula dentro de la brecha, por lo que se puede tomar una movilidad promedio arriba de la banda de conducción, quedando la conductividad dada por el producto de la carga, la movilidad antes mencionada, la densidad de estados correspondiente y la función de distribución de Fermi-Dirac, la cual es muy parecida a la expresión para la conductividad cristalina (Tauc Secc. 5.3). Todo lo anterior justifica el uso de la Ecuación de Rectificación de Diodo Schottky.

Otra de las suposiciones que se hacen, es que el análisis de la

estructura que aquí se estudia, se hace en base a la teoría de BARRERA SCHOTTKY, CASO IDEAL, por lo que basta con saber que la afinidad electrónica del "a-Si:H" es sorprendentemente cercano al valor del silicio cristalino.



## CAPITULO II

**RESUMEN.** -Se hace una descripción del Efecto Schottky y de la unión metal/semiconductor o Barrera Schottky. Con base en la teoría de bandas, se analiza el comportamiento de los semiconductores p, n, e i, al ponerse en contacto con un metal. Por último, se obtiene la ecuación de rectificación mediante los conceptos revisados en el primer capítulo.

### 2.1 UNION METAL SEMICONDUCTOR O BARRERA SCHOTTKY (CASO IDEAL)

Cuando un metal se pone en contacto con un semiconductor, si se forma una barrera de potencial en la interfase metal/semiconductor, la altura de la barrera de la unión estará determinada por lo general en función de: i) la afinidad electrónica del semiconductor y la función de trabajo del metal, y ii) por la densidad de estados superficiales en el semiconductor. Una unión con una barrera de potencial se conoce como rectificadora.

Para el caso ideal, el análisis se restringirá al primer punto, i.e., solamente se tomará en consideración la diferencia entre la función de trabajo del metal ( $\phi_m$ ) y la afinidad electrónica del semiconductor ( $\chi_{sc}$ ).

Es conveniente aclarar que en este tipo de unión se pueden formar contactos rectificadores y óhmicos. Las características que deben cumplir  $\phi_m$  y  $\chi_{sc}$  para los contactos óhmicos son:

$$\begin{array}{ll} \text{SEMICONDUCTOR n} & \phi_m < \chi_{sc} \\ \text{SEMICONDUCTOR p} & \phi_m > \chi_{sc} \end{array}$$

(Fig. 2.1.1)

mientras que para los rectificadores es:

$$\text{SEMICONDUCTOR } n \quad \phi_m > \chi_{sc}$$

$$\text{SEMICONDUCTOR } p \quad \phi_m < \chi_{sc}$$

(Fig. 2.1.2)

Las figuras 2.1.1 y 2.1.2 muestran las características de este tipo de contactos, en función de  $\phi_m$  y  $\chi_{sc}$ .

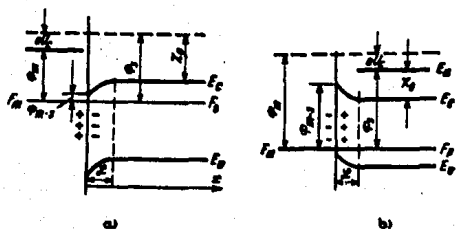


Fig. 2.1.1. Contacto metal-semiconductor para: a) semiconductor tipo-n  $\phi_m < \chi_{sc}$  y b) semiconductor tipo-p  $\phi_m > \chi_{sc}$ .

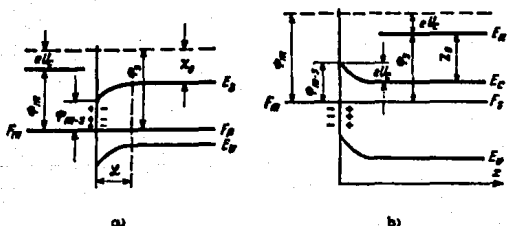


Fig. 2.1.2. Contacto metal-semiconductor para: a) semiconductor tipo-n  $\phi_m > \chi_{sc}$  y b) semiconductor tipo-p  $\phi_m < \chi_{sc}$ .

Para semiconductores intrínsecos se tiene también una curvatura de las bandas acompañada por el aumento de la conducción en la capa del

semiconductor contiguo a la interfase. (Fig. 2.1.3)

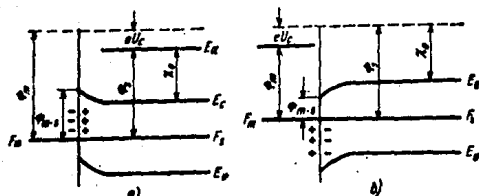


Fig. 2.1.3. Contacto metal-semiconductor (intrínseco cuando: a)  $\phi_m > \chi_{sc}$  y b)  $\phi_m < \chi_{sc}$ .

El caso de interés es el de la unión rectificadora, por lo que a continuación se dan consideraciones más detalladas del funcionamiento de la unión, para el caso particular de un semiconductor tipo n.

La figura (Fig. 2.1.4), muestra la relación que existe entre las energías de un metal y un semiconductor tipo n antes de establecer el contacto -a)-, pasando por una serie de procesos -b), y c)- hasta que se establece el contacto íntimo -d)- (i.e. la separación entre el metal y el semiconductor debe de ser del orden de unos cuantos múltiplos de la distancia inter-atómica).

Tomando al metal y al semiconductor como una sola estructura aún antes del contacto, se tiene:

En a) el metal y el semiconductor no están en equilibrio termodinámico, debido a que la distancia de separación  $\delta$  es mucho mayor que la distancia de separación inter-atómica y por lo tanto no puede haber un flujo de electrones del semiconductor hacia el metal.

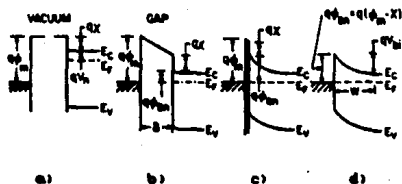


Fig. 2.1.6. Selección de los niveles de energía de un metal y un semiconductor antes de hacer contacto a), hasta que se produce el contacto (íntimo d).

En b) y c) se observa que empieza a disminuir ó de tal manera que hay un flujo de electrones del semiconductor hacia el metal.

En d) una vez establecido el contacto debe de haber un sólo nivel de Fermi para el sistema (equilibrio termodinámico). Esto se logra debido al flujo de electrones del material con nivel de Fermi o afinidad electrónica mayor al otro material. Estos electrones se distribuyen sobre la superficie de contacto entre las dos muestras.

El balance de cargas se entiende mejor en términos de la distribución de energías de los electrones libres en el metal y en el semiconductor. Antes del contacto los electrones del semiconductor están a niveles más altos de energía que los del metal -lo cual es fácil de explicar, ya que la afinidad electrónica del semiconductor se encuentra en un nivel de energía mayor que el nivel de Fermi del metal-.

Quando se hace contacto, los electrones del semiconductor disminuyen su energía potencial pasando al metal. Esto se debe a que se tendrá un número más grande de niveles donadores ionizados no compensados del semiconductor en comparación con el número de

electrones libres que se quedan en el semiconductor, por lo que se tendrá una carga electrostática positiva neta en el semiconductor. Se tiene que una carga positiva neta tiende a subir los bordes de las bandas de energía.

Por otro lado se tiene que los electrones que han pasado del semiconductor al metal, provocan una carga electrostática negativa neta y los niveles de energía del metal suben. Los electrones que se han ido hacia el metal, permanecerán en la superficie de contacto, siendo atraídos hacia la carga positiva del semiconductor. La presencia de esta carga superficial y la presencia de la carga no-neutralizada de los niveles donadores ionizados del semiconductor en la región de la barrera, crean la capa dipolar que forma la barrera. La altura de la barrera está determinada por la función de trabajo del metal y la afinidad electrónica del semiconductor. Los electrones continuarán fluyendo sobre la cima de la barrera hasta que no se establezca el equilibrio termodinámico. Esto sucederá hasta que el cambio en las bandas de energía sea tal, que el nivel de Fermi del semiconductor esté en el mismo nivel de energía que el valor de Fermi del metal. Bajo estas condiciones las corrientes eléctricas sobre la barrera son las mismas en ambas direcciones.

## 2.2 EFECTO SCHOTTKY

En este efecto se observa una disminución en la altura de la barrera de potencial independientemente de la polaridad, que se forma en la interfase de la unión metal/semiconductor, producida por la llamada FUERZA IMAGEN al ser aplicado un campo eléctrico externo. (Figs. 2.2.1 y 2.2.2)

Se calcula primero la energía potencial debida a la fuerza imagen para un sistema libre de impurezas y en el vacío:

Si se coloca un electrón a una distancia  $x$  de la superficie de un metal, una carga positiva será inducida a la superficie del metal. La fuerza de atracción entre el electrón y la carga inducida se puede calcular por el METODO DE IMAGENES y se puede demostrar que la fuerza anterior es equivalente a la fuerza que existiría entre el electrón y una carga positiva de igual magnitud localizada a una distancia  $-x$  (con respecto a la superficie del metal). (Fig. 2.1.3). Por lo que se tiene que la fuerza imagen es:

$$F = -q^2 / 4 \pi (2x)^2 \epsilon_0 = -q^2 / 16 \pi \epsilon_0 x^2, \quad 2.2.1$$

con  $\epsilon_0$  = permitividad del vacío.

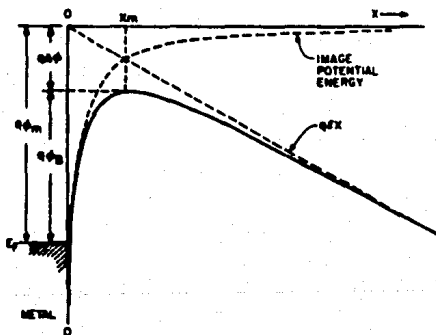


Fig. 2.2.1. Diagrama de bandas de energía para un metal y el vacío. La función de trabajo del metal es  $q\phi_m$ . La función de trabajo efectiva sufre un decremento cuando se aplica un campo eléctrico en la superficie. Dicho decremento se debe a los efectos combinados del campo y la fuerza imagen.

Por otra parte el trabajo realizado para desplazar el electrón desde el infinito hasta un punto  $x$  es:

$$E(x) = \int_{\infty}^x F dx = \int_{\infty}^x -q^2 / 16 \pi \epsilon_0 X^2 = (q^2 / 16 \pi \epsilon_0) (-1 / X) \Big|_{\infty}^x$$

$$= q^2 / 16 \pi \epsilon_0 X = E(x). \quad 2.2.2$$

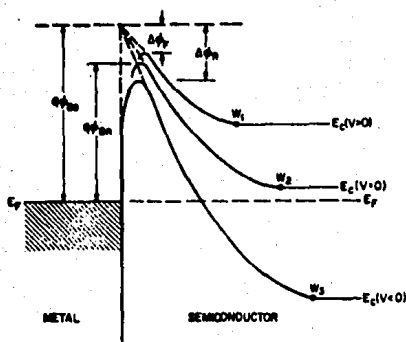


Fig. 2.2.2. Diagrama de bandas de energía para un metal y un semiconductor tipo-n, tomando en cuenta el efecto Schottky. Los índices son: 0 para la barrera intrínseca; n para la barrera en equilibrio térmico; F para polarización directa; y R para polarización inversa.

La anterior es la energía potencial de un electrón localizado a una distancia  $x$  de la superficie del metal. El siguiente paso es determinar cómo varía esta energía cuando se aplica un campo eléctrico externo  $E$ . La energía potencial total (PE) está dada por la suma:

$$PE(X) = E(X) + q E X = (q^2 / 16 \pi \epsilon_0 X) + (q E X) \quad 2.2.3$$



Fig. 2.2.3. Electrón en el vacío con una carga imagen en el metal.

Para encontrar cual es el decremento de la barrera de potencial debido a la fuerza imagen -también conocida como disminución de barrera Schottky ( $\Delta\phi$ )- y la localización de dicho decremento de potencial al ser aplicado un campo eléctrico externo ( $E$ ), se pide que se satisfaga la condición siguiente:

$$\frac{d}{dX} [PE(X)] = 0 \Rightarrow \quad 2.2.4$$

$$X_m = (q / 16 \pi \epsilon_0 E)^{1/2} \quad 2.2.5$$

$$\Delta\phi = (q E / 4 \pi \epsilon_0)^{1/2} = 2 E X_m \quad 2.2.6$$

Los resultados anteriores pueden ser aplicados a un sistema metal-semiconductor con unas pequeñas modificaciones; el campo externo debe ser remplazado por el campo máximo de la interfase,  $\epsilon_0$  debe ser remplazado por una permitividad apropiada  $\epsilon_s$  característica del semiconductor, por lo que queda

$$\Delta\phi = (q E / 4 \pi \epsilon_s)^{1/2} \quad 2.2.7$$



## 2.3 ECUACION DE RECTIFICACION

Como ya se ha mencionado, en equilibrio termodinámico los flujos de electrones en este tipo de interfase son iguales en magnitud, aunque desde luego en sentido contrario; y lo mismo se cumple para huecos. En símbolos:

$$J_{\bar{n}} = - J_{\dot{n}} \quad \text{y} \quad J_{\dot{p}} = - J_{\bar{p}}. \quad 2.3.1$$

donde  $J_{\bar{n}}$  y  $J_{\dot{n}}$  son los flujos de electrones del semiconductor hacia el metal y del metal hacia el semiconductor, respectivamente y  $J_{\dot{p}}$  y  $J_{\bar{p}}$  son los flujos de huecos del semiconductor hacia el metal y del metal hacia el semiconductor, respectivamente.

Cuando se aplica un voltaje externo  $V_0$  (positivo.-cuando se conecta un semiconductor tipo n (tipo p) con el negativo (positivo) de la fuente y el metal a la otra terminal, negativo.-cuando se conecta un semiconductor tipo n (tipo p) con el positivo (negativo) de la fuente) se obtiene la situación que se ilustra en la figura (Fig. 2.3.1), donde los flujos de  $J_{\bar{n}}$  y  $J_{\dot{p}}$  dependen de la nueva altura de la barrera:

$$e(\phi_0 - V_0), \quad 2.3.2$$

y del número de portadores mayoritarios presentes en los materiales.

$J_{\bar{n}}$  y  $J_{\dot{p}}$  son proporcionales a

$$e^{-(\phi_0 - V_0)/kT} \quad 2.3.3$$

y sus expresiones son las siguientes:

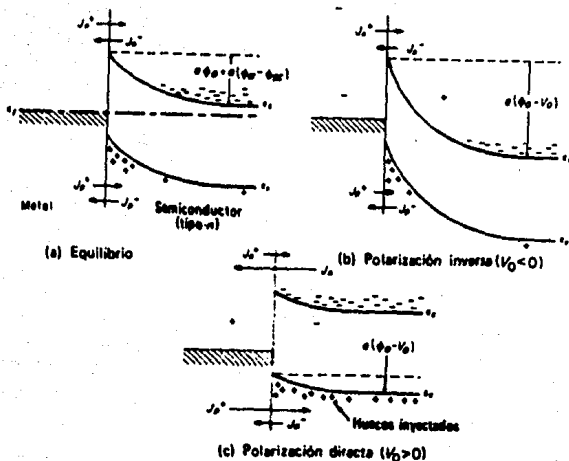


Fig. 2.3.1. Diagrama de energía para una unión metal-semiconductor: a) en estado de equilibrio; b) con polarización inversa y c) con polarización directa.

$$J_n^- = - J_{n0} [e^{-(\phi_0 - V_0)/kT}]$$

y

2.3.4

$$J_p^+ = J_{p0} [e^{-(\phi_0 - V_0)/kT}]$$

donde  $J_{n0}$  y  $J_{p0}$  son las constantes que expresan los flujos de electrones y huecos de cualquier energía sobre la barrera en equilibrio.

$J_n^-$  y  $J_p^+$  se obtienen de 2.3.1 y de 2.3.4 con  $V_0 = 0$ , ya que dichas corrientes no cambian cuando se aplica un voltaje externo (Fig. 2.3.1)

$$J_n^+ = J_{n0} [e^{-(\phi_0/kT)}]$$

y

2.3.5

$$J_p^+ = -J_{p0} [e^{-\phi_0/KT}]$$

Como los flujos totales de electrones y huecos deben de ser iguales

$$J_n = J_n^+ + J_n^- \quad \text{y} \quad J_p = J_p^+ + J_p^- \quad 2.3.6$$

y la densidad de corriente eléctrica  $J$  está dada por

$$J = e(J_p - J_n) \quad 2.3.7$$

se obtiene finalmente la ecuación buscada:

$$J = J_0 (e^{eV/KT} - 1) \quad 2.3.8$$

donde  $J_0$  depende del PROCESO DE TRANSPORTE DE LA CORRIENTE.

### 2.3.1 PROCESOS DE TRANSPORTE DE LA CORRIENTE

Existen cuatro posibles procesos de transporte de la corriente en polarización directa (Fig. 2.3.1.1). Ocurriendo un proceso similar para polaridad inversa:

- 1.-Transporte de electrones del semiconductor hacia el metal sobre la barrera de potencial. Este es el proceso dominante en un diodo Schottky, con el semiconductor moderadamente envenenado.
- 2.-Tunelaje cuántico de electrones a través de la barrera. Proceso dominante en los contactos óhmicos.

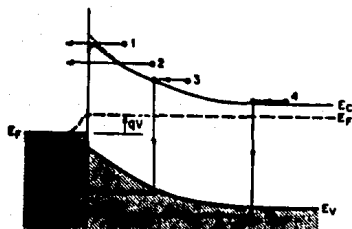


Fig. 2.3.1.1. Los cuatro procesos básicos de transporte de corriente en polarización directa.

3.-Recombinación en la región de carga espacial. Proceso idéntico al de recombinación en la unión p-n.

4.-Inyección de huecos del metal al semiconductor. Equivalente a la recombinación en la región neutra.

Desde luego, el proceso de más interés al presente caso es el primero, por lo que se presenta más atención a los detalles de dicho proceso.

El transporte de electrones sobre la barrera de potencial se puede describir en términos de dos teorías:

A.-EMISION TERMOIONICA

b.-DIFUSION

y además por una generalización de las dos teorías anteriores; la TEORIA DE DIFUSION TERMOIONICA, la cual se puede ver como una síntesis de las dos anteriores.

### 2.3.1.1 EMISION TERMOIONICA

Se deriva de las siguientes suposiciones:

- a) La altura de la barrera  $q\phi_B$  es mucho más grande que  $KT$
- b) El equilibrio térmico se establece en el plano que determina la emisión
- c) La existencia de un flujo de corriente neta no afecta el equilibrio térmico, de tal manera que se pueden sobreponer dos flujos -uno del metal hacia el semiconductor, el otro del semiconductor al metal-. la densidad de corriente del semiconductor hacia el metal  $J_{s \rightarrow m}$  está dada por la concentración de electrones con energía suficiente para pasar la barrera de potencial; y se calcula con:

$$J_{s \rightarrow m} = \int_{E_f + q\phi_B}^{\infty} qV_x dn \quad 2.3.1.1.3$$

donde  $V_x$  es la velocidad de portadores en la dirección del transporte de la corriente y  $dn$  es la densidad de electrones en un intervalo de energía.

Después de calcular la integral 2.3.1.1.3 da (Ref. 17):

$$J_{s \rightarrow m} = A^* T^2 \exp(-q\phi_B / KT) \exp(qV / KT) \quad 2.3.1.1.2$$

con  $A^*$  = constante de RICHARDSON. (Ref. 17)

$$A^* = 4\pi q m^0 K^2 / h^3$$

Ya que la altura de la barrera para los electrones que se mueven del metal hacia el semiconductor no se altera por la aplicación de voltaje, el flujo de corriente hacia el semiconductor no es afectado por el voltaje aplicado. Además debe ser igual al flujo de corriente del semiconductor hacia el metal cuando prevalece el equilibrio (i.e. cuando  $V = 0$ ). La correspondiente densidad de corriente se obtiene

haciendo  $V = 0$  en (2.3.1.1.2)

$$J_{m \rightarrow p} = -A^* T^2 \exp(-q\phi_B / KT) \quad 2.3.1.1.3$$

La densidad de corriente total está dada por la suma de (2.3.1.1.2) y (2.3.1.1.3)

$$J_n = [A^* T^2 \exp(-q\phi_B / KT)] [\exp(qV/KT) - 1] \quad 2.3.1.1.4$$

$$= J_{ST} [\exp(qV/KT) - 1]$$

donde

$$J_{ST} = A^* T^2 \exp(-q\phi_B / KT) \quad 2.3.1.1.5$$

es la corriente de saturación termiónica.

### 2.3.1.2 DIFUSION

Se deriva de las siguientes suposiciones:

- a) La altura de la barrera  $q\phi_B$  es mucho más grande que  $KT$
- b) La concentración de portadores en la región de depleción no es afectada por el flujo de corriente
- c) La concentración de impurezas en el semiconductor es NO DEGENERADA ya que la corriente en la región de depleción depende del campo eléctrico local y del gradiente de concentraciones. Aquí se debe de usar la ecuación de densidad de corriente;

$$J_x = J_n = q[n(x)\mu_n \mathcal{E} + D_n \partial n / \partial x] \quad 2.3.1.2.1$$

$$= qD_n [(qn(x)/KT) \partial V(x)/\partial x + \partial n/\partial x]$$

donde  $\mu$  es la movilidad de los portadores de carga,  $\mathcal{E}$  es el campo eléctrico local y  $D_n$  la concentración de impurezas del semiconductor.

En el estado estacionario la densidad es independiente de  $x$ , por lo que (2.3.1.2.1) se puede integrar, usando a  $\exp[-qV(x)/KT]$  como factor de integración. Despreciando el efecto de la fuerza imagen, se tiene finalmente (para el detalle matemático ver Sze Ref. 17, Secc. 5.4.2):

$$J_n \approx ((q D_n N_c / KT) (q(V_{bi} - V) 2N_D / \epsilon_s)^{1/2} \exp(-q\phi_B / KT)) [\exp(qV/KT) - 1]$$

$$= J_{SD} [\exp(qV/KT) - 1] \quad 2.3.1.2.2$$

corriente de saturación de difusión.

Nótese que las expresiones para la densidad de corriente para EMISION TERMOIONICA y DIFUSION son muy similares. Sin embargo la corriente de saturación para difusión cambia rápidamente con el voltaje, aunque es menos sensible a la temperatura comparada con la corriente de saturación en la teoría termoiónica.

### 2.3.1.3 DIFUSION TERMOIONICA

Esta aproximación se deriva de las condiciones de frontera de la velocidad de recombinación termoiónica  $v_n$  cerca de la interfase metal semiconductor. Como la configuración del potencial afecta la difusión, se debe de tomar en cuenta a la disminución debida al efecto Schottky al graficar la energía potencial del electrón contra la distancia (Fig. 2.3.1.3.1). Si la altura de la barrera es lo suficientemente

grande, entonces la densidad de carga en la zona de deplesión se debe a los portadores ionizados. La curvatura de de la banda de conducción ( $q\phi$ ) cerca de la interfase se debe al efecto Schottky y al campo eléctrico de los donadores ionizados, la densidad de corriente entre  $X_m$  y  $V$  (Fig. 2.3.1.3.1) se calcula con:

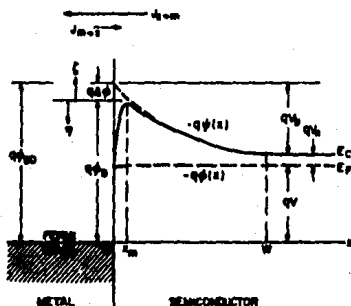


Fig. 2.3.1.3.1 Diagrama de Bandas de Energía incluyendo el efecto Schottky.

$$J = -q\mu_n(d\phi_n / dx) \quad 2.3.1.3.1$$

con  $\mu$  = movilidad electrónica. Si la región entre la interfase y  $X_m$  actúa como un sumidero de electrones, el flujo de corriente se describe en términos de la velocidad de recombinación efectiva  $v_R$  en el máximo de la energía potencial;

$$J = q(n_m - n_0)v_R \quad 2.3.1.3.2$$

donde:



$n_o$  = densidad de electrones en  $X_m$  en el cuasi-equilibrio de energía potencial

$n_m = N_c \exp(-[q\phi(X_m) + q\phi_b]/KT)$  densidad de electrones en  $X_m$  cuando hay un flujo de corriente

$$n_m = N_c e^{-(q\phi_b/KT)}$$

$\phi_b$  = altura de la barrera

$N_c$  = densidad de estados en la banda de conducción.

La expresión para la densidad de corriente en este caso es:

$$J = (qN_c v_n) / (1 + v_n / v_p) \exp(-q\phi_b/KT) [\exp(-qV/KT) - 1] \quad 2.3.1.3.3$$

con  $v_p$  = velocidad de difusión de los electrones desde  $V$  hacia el máximo de potencial. Esta ecuación sintetiza las teorías de difusión y de emisión termiónica:

SI  $v_p \gg v_n \rightarrow$  dominio de la emisión termiónica

SI  $v_p \ll v_n \rightarrow$  dominio de la difusión

la expresión completa que relaciona las características  $J$  y  $V$  es:

$$J = J_E (e^{qV/KT} - 1)$$

2.3.1.3.4

$$J_E = A^{**} T^2 \exp(-q\phi_b/KT)$$

corriente de saturación de difusión termiónica, donde

$A^{**}$  = constante efectiva de RICHARDSON. (Ref. 17)

### CAPITULO III

**RESUMEN.**-Se presenta la manera en la que se prepararon los sensores, así como la manera de caracterizarlos. Se hace una discusión en base a la información obtenida.

#### 3.1 PREPARACION DEL SENSOR

Para poder caracterizar la estructura se necesita agregarle un contacto óhmico por el lado del semiconductor; por lo que la estructura completa a preparar en el orden en que se van agregando las capas al sustrato es:



donde las dos primeras forman el contacto óhmico mencionado.  
(Fig. 3.1.1.)

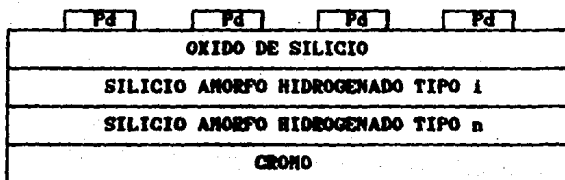


Fig. 3.1.1. Diagrama que muestra la estructura completa del sensor. Las medidas de los grosores no están a escala. Las películas de cromo y del silicio amorfo tipo n forman el contacto óhmico.

El cromo y el paladio se depositan por evaporación mientras que a-Si:H(n) y a-Si:H(i) por medio de depósito químico en fase de vapor asistido por plasma (PECVD); y por último el SiOx se deja crecer a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Viendo esto con más detalle

Como sustrato se utilizan vidrios CORNING 7059 con una superficie de 1 pulgada X 1 pulgada, los cuales se limpian mediante un proceso químico.

El cromo se deposita por evaporación al vacío a una presión aproximada de  $10^{-5}$  torr. El grosor de la película es aproximadamente de 1,000 Å, haciéndose esta medición con un MEDIDOR DE ESPESORES DE PELICULAS, Inficon modelo XTC *in situ*.

Para el depósito de las películas de silicio amorfo por PECVD, se tiene una serie de parámetros que son característicos de cada tipo de película (n,p o i), las cuales son:

- $P_i$  = presión previa que se establece en la cámara de reacción (o depósito) antes de comenzar el proceso de depósito en sí
- $S_p$  = distancia entre los electrodos
- $P_t$  = presión durante el depósito
- $T_s$  = temperatura del sustrato durante toda la corrida
- F = flujo de gases reactantes
- t = tiempo de depósito
- W = potencia

La TABLA 3.1.1 da las características de depósito de las películas a-Si:H(n) Y a-Si:H(i), las cuales ya han sido comprobadas como los parámetros adecuados para obtener el tipo de películas requeridas, por personal del IIN.

TABLA 3.1.1			
PARAMETRO	a-Si:H(n)	a-Si:H(i)	UNIDADES
P <sub>i</sub>	2 X 10 <sup>-7</sup>	2 X 10 <sup>-7</sup>	mBAR
S <sub>p</sub>	1.4	1.5	cm
P <sub>i</sub>	500	500	mTorr
T <sub>e</sub>	230	220	°C
F <sub>p</sub> <sup>®</sup>	7.66	0	sccm
F <sub>s</sub> <sup>®</sup>	40	40	sccm
t	2	40	min
V	40	40	WATT

<sup>®</sup> F<sub>p</sub> = FLUJO DE FOSFINA; F<sub>s</sub> = FLUJO DE SILANO

El grosor de las películas se mide por el método de INTERFEROMETRIA, siendo el grosor de a-Si:H(n) = 300 Å, y el de a-Si:H(i) de 6.000 Å.

Se dejó crecer la película de óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) por un mes. La estimación del grosor del óxido se obtiene de datos ya reportados. (Ref. 1)

#### GROSOR DE LA PELICULA DE OXIDO DE SILICIO ~ 20 Å

Para el depósito de la película de Pd se cubren las estructuras con una mascarilla, la cual permite depositar pequeños discos de Pd con un área de 6 mm<sup>2</sup>. Las características de depósito son: presión de pre-evaporación ~ 10<sup>-5</sup> torr, grosor de la película (medida de manera similar al de la película de cromo) ~ 85 Å.

### 3.2 CARACTERIZACION

Las mediciones se realizan en una cámara oscura, la cual se diseñó con la finalidad de poder cambiar rápidamente la atmósfera en la cual están inmersos los sensores, desde una atmósfera libre de hidrógeno, hasta una atmósfera con una concentración de hidrógeno diferente de cero, y viceversa. (Fig.3.2.1.). Además, en la cámara se cuenta con un dispositivo que permite hacer mediciones eléctricas con relativa facilidad, ya que los contactos forman parte de dicho dispositivo, y éstos se ajustan con tornillos; también se tiene un dispositivo para calentar las estructuras y un termopar para sensar las variaciones de temperatura. En algunas mediciones es necesario hacer vacío en la cámara, éste es del orden de  $\sim 10^{-3}$  torr.

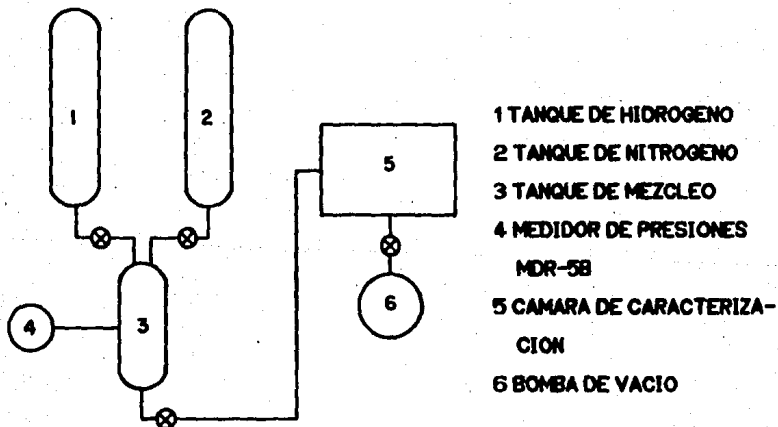


Fig. 3.2.1. Esquema del dispositivo experimental usado para la caracterización de los sensores. Además, se presenta el sistema de llaves de paso para controlar el flujo de los gases.

Las medidas que se realizan son:

a) I vs V en la oscuridad y en el vacío ( $\sim 10^{-3}$  torr), a temperatura ambiente.

Esta medición permite conocer los parámetros del diodo rectificador n ( $\alpha$  factor de calidad) y  $J_0$  (corriente de saturación).

b) I vs V como función de la temperatura.

Aquí se determina la temperatura a la cual se harán las mediciones posteriores que así lo requieran.

c) Corriente de Saturación ( $I_s$ ) vs V como función de la concentración del hidrógeno ( $X_{H_2}$ ) a una temperatura constante.

Se estudia el comportamiento del diodo en función de la concentración relativa de hidrógeno cuando se mantiene constante la temperatura.

d)  $I_s$  vs t (tiempo de respuesta) como función de la concentración del hidrógeno ( $X_{H_2}$ ) a una temperatura constante.

Se analiza cómo influye la concentración del hidrógeno en el tiempo de respuesta cuando la temperatura se mantiene constante. Este análisis da una de las características más importantes acerca de la calidad del diodo como sensor. Con los datos obtenidos se analiza el efecto de la concentración relativa de hidrógeno sobre la corriente relativa.

e) t (tiempo de respuesta) como función de la temperatura a una concentración del hidrógeno ( $X_{H_2}$ ) constante.

Se estudia el comportamiento del diodo como función de la temperatura a una concentración de hidrógeno constante. Y con los datos obtenidos también se analiza el efecto de la temperatura en la corriente relativa.

En los incisos c), d) y e) las mediciones se realizan en polaridad

inversa.

a)  $I$  vs  $V$  en la oscuridad y en el vacío ( $\sim 10^{-3}$  torr), a temperatura ambiente.

El circuito ideal utilizado para conocer los parámetros del diodo es el que se muestra en la figura. (Fig. 3.2.2.)

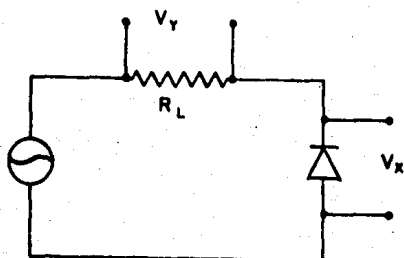


Fig. 3.2.2. Circuito eléctrico empleado para realizar las mediciones  $I$  vs  $V$ . El diodo o estructura fabricado se coloca en la cámara de mediciones, la cual no se muestra explícitamente en la figura.  $R_L$  resistencia variable. El generador de funciones utilizado fue un VAVETEC 182A.

Se conectan en serie la resistencia variable y el diodo. Los valores obtenidos para el voltaje en el diodo y en la resistencia se mandan a la graficadora tipo X-Y (Hewlett-Packard modelo Hp 7046A), conectándose a las terminales X e Y respectivamente. En la gráfica  $V_y$  vs  $V_x$  que se obtiene se calcula la corriente en la resistencia (resistencia variable J. J. Lloyd J70), y debido a que la resistencia

y el diodo están en serie, la corriente es la misma a lo largo del circuito. El generador de funciones que se usa es un WAVETEC 182A.

Como el comportamiento del diodo está gobernado por la ecuación

2.3.8

$$J = J_0 (e^{eV/nKT} - 1),$$

si  $eV > 3KT$  (con lo cual se tiene un error menor a 5%), implica que  $e^{eV/nKT} \gg 1$ , por lo que la ecuación 2.3.8 se puede aproximar por

$$J = J_0 e^{eV/nKT}$$

de esta última ecuación se pueden conocer los parámetros del diodo  $n$  y  $J_0$  mediante una gráfica  $\ln(J)$  vs  $V$ , donde al extrapolar la recta (para valores de  $V \sim mV$ ) se obtiene  $J_0$  (la ordenada al origen en la gráfica) y de la pendiente de dicha recta se tiene

$$m = e/nKT \quad \Rightarrow \quad n = e/nKT$$

En las figuras 3.2.3 y 3.2.4 se presentan las gráficas obtenidas para la estructura de donde se obtienen los siguientes valores:

$$J_0 = 2.51 \times 10^{-9} \text{ Amp y } n = 2.09$$

b)  $I$  vs  $V$  como función de la temperatura

Se usa el mismo circuito que para la medición anterior, con la diferencia de que el diodo se calienta, siendo la potencia proporcionada por un VARIAC STACO ENERGY PRODUCTS CO. modelo 2PF1010. Así como en a), se obtienen las gráficas de  $I$  vs  $V$  para diferentes temperaturas (Figs. 3.2.5.). El comportamiento de las gráficas concuerda con la ecuación del diodo, en el sentido de que para pequeñas variaciones del voltaje, en polarización directa se tiene una variación mayor de la corriente comparado con el caso en que se tiene una polarización inversa. Esta parte del experimento permite además seleccionar la temperatura a la cual se realizarán las mediciones en las que se requiere tener a la temperatura como una constante -incisos



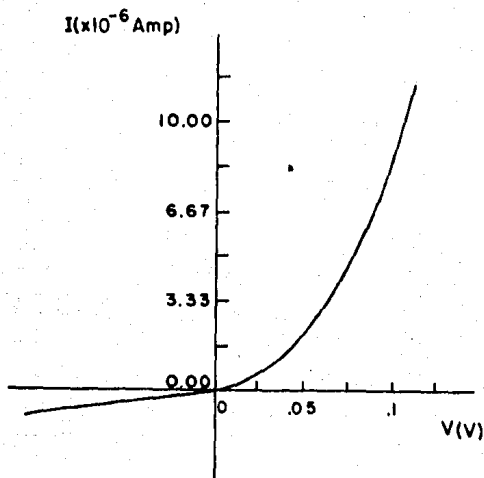


Fig. 3.2.9. Gráfica I vs V en oscuridad y en vacío para la estructura.

c) y d)-. Se selecciona la temperatura de  $70^{\circ}\text{C}$  tomando en consideración el hecho de que a temperaturas bajas (del orden de la temperatura ambiente) los cambios en la corriente para voltajes con polaridad inversa no se distinguen lo suficientemente en las escalas en las que se realizaron las mediciones; mientras que para temperaturas altas (mayores de  $70^{\circ}\text{C}$ ) empieza a crecer rápidamente para pequeñas variaciones del voltaje; por lo que si en las mediciones con una concentración de hidrógeno diferente de cero se observa un cambio, éste debe ser asociado con el hidrógeno en la atmósfera y no con cambios en la temperatura.

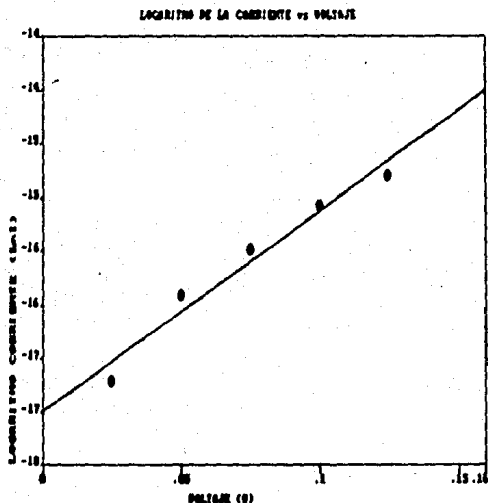


Fig. 2.2.4. Gráfica  $\ln(I)$  vs  $V$  para la estructura, a temperatura ambiente.

c)  $I$  vs  $V$  como función de la concentración del hidrógeno ( $\% H_2$ ) a una temperatura constante.

Con el mismo dispositivo del inciso anterior en polarización inversa, para una temperatura dada se varía la concentración del hidrógeno desde vacío (presión  $\sim 10^{-2}$  torr) hasta una presión cercana a la atmosférica (dado que se admite una mezcla de  $N_2 + H_2$  con una concentración de hidrógeno del 5%). Para obtener las concentraciones requeridas se utiliza un tanque de mezcla, donde se admite hidrógeno y después nitrógeno. La manera de hacer las mezclas es la siguiente:

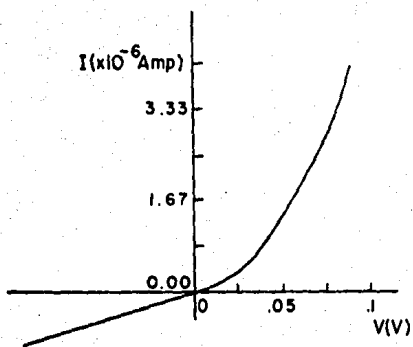


Fig. 3.2.8. a) Gráfica I vs V para  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

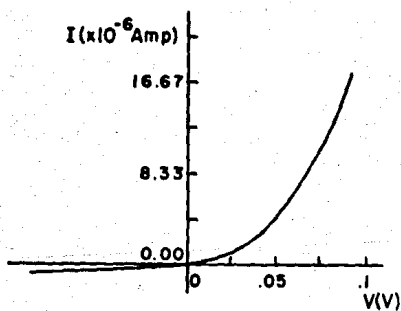


Fig. 3.2.8. b) Gráfica I vs V para  $T = 40^{\circ}\text{C}$ .

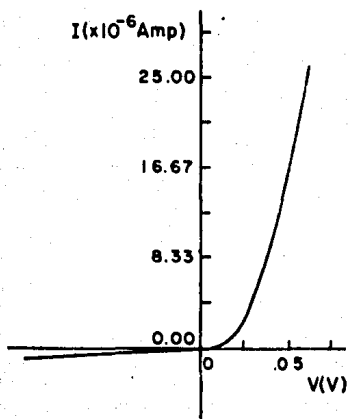


Fig. 2.2.5.c) Gráficas I vs V para  $T = 55^\circ\text{C}$ .

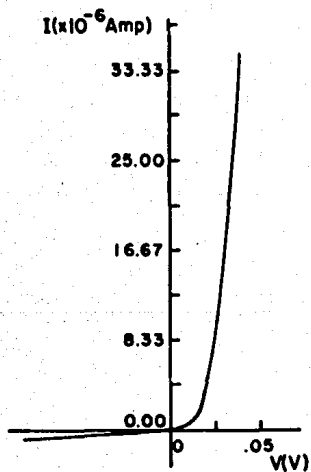


Fig. 2.2.5.d) Gráficas I vs V para  $T = 70^\circ\text{C}$ .

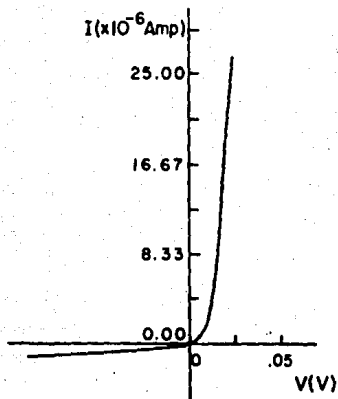


Fig. 3.2.5. e) Gráfica I vs V para  $T = 85^{\circ}\text{C}$ .

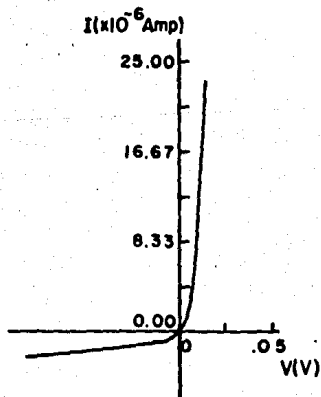


Fig. 3.2.5. f) Gráfica I vs V para  $T = 100^{\circ}\text{C}$ .

Se admite hidrógeno al tanque de mezcla, el cual tiene conectado un MEDIDOR DE PRESIONES (BARATRON MKS modelo MDR-5B) (Fig. 3.2.1.). Tomando una escala de 0 a 1,000 mtorr, se tiene, por ejemplo, para la presión parcial de 0.1% de hidrógeno, que si 1,000 mtorr es el 100%, entonces el 0.1% es 1 mtorr, este es el número de mtorr que debe medirse en el MDR-5B cuando se tiene únicamente el hidrógeno. Una vez que se ha establecido dicha presión se cierra la válvula del hidrógeno y se abre la del nitrógeno, se permite la entrada de éste en el tanque de mezcla hasta que se lee una presión de 1,000 mtorr en el medidor.

La temperatura que se usa fue de 70°C. Se prepara la mezcla de 0.1% de hidrógeno y mediante el sistema de llaves que controlan los flujos, se admite la mezcla con el hidrógeno a la cámara de caracterización, a la cual no se le está bombeando. Se espera aproximadamente 1/2 minuto para que se estabilicen las condiciones en la cámara y se obtiene la gráfica I vs V. Se hace vacío en la cámara antes de la siguiente medición. Este procedimiento se repite para concentraciones de 0.5%, 1%, 2.5%, 5% y en vacío. Las gráficas obtenidas fueron las siguientes (Figs. 3.2.6.):

d)  $I$  vs  $t$  (tiempo de respuesta) como función de la concentración del hidrógeno ( $\% H_2$ ) a una temperatura constante.

Se define TIEMPO DE RESPUESTA como aquel que le toma al diodo en alcanzar la mitad del incremento total de la corriente eléctrica al aumentar la concentración de hidrógeno. (Ref. 10)

El circuito usado se muestra en la Fig. 3.2.7.. De acuerdo a esta figura,  $V_y$  es la caída de voltaje debido a la variación en la corriente producida por la presencia del hidrógeno atómico en la interfase Pd/SiO<sub>2</sub>, ya que -como se explicará más adelante- en presencia de una atmósfera con hidrógeno, el diodo sufre una

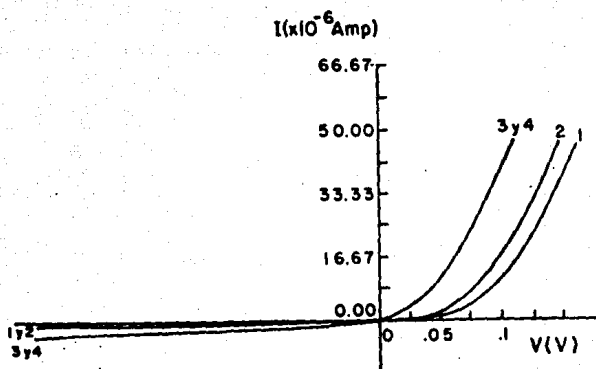


Fig. 3.2.d.a) Gráfica I vs V como función de la concentración del hidrógeno a temperatura constante. Las curvas tienen las siguientes concentraciones: 1 - 0.5%, 2 - 1%, 3 - 2.5%, y 4 - 5%.

disminución en la altura de la barrera de potencial, por lo que se tiene un mayor número de portadores. Como los elementos del circuito eléctrico están en serie, la corriente eléctrica es la misma a lo largo de todo el circuito, por lo que basta con conocer el valor de la resistencia variable  $R_L$  y la caída de potencial  $V_y$  en ésta, para conocer el valor de la corriente. La graficadora se pone en la modalidad BASE DE TIEMPO, lo cual permite cuantificar el tiempo empleado en la variación de la corriente una vez que se ha cambiado la concentración del hidrógeno y el tiempo en el cual se da la variación. Cabe aclarar que la presión en la cámara de mediciones al momento de admitir el gas se estabiliza en 7 segundos aproximadamente. Al igual que en c) se toma la temperatura de 70°C. Una vez realizada la medición se hace vacío en la cámara y se prepara la mezcla de

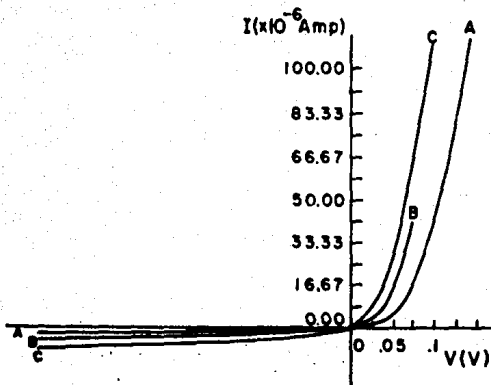


Fig. 2.2.6.b) Gráfica I vs V como función de la concentración del hidrógeno a temperatura constante. Las curvas tienen las siguientes concentraciones: A - vacío (aproximadamente del orden de diez a la menos tres torr.), B - 0.5%, y C - 5%.

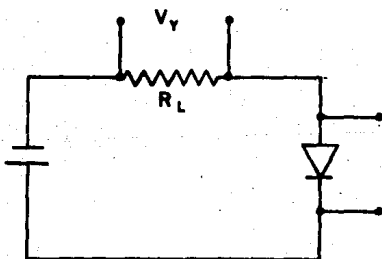


Fig. 2.2.7. Circuito eléctrico con el cual se obtuvieron las mediciones I vs V. La fuente de poder fue una DC Sp 6200B.



hidrógeno-nitrógeno deseada. Se cierra la válvula que conecta la cámara con la bomba y se admite la mezcla a la cámara. Simultáneamente se comienza a tomar la gráfica  $V_y$  vs  $t$  de donde se obtendrán los datos para obtener las gráficas  $I$  vs  $t$  (Figs. 3.2.8.). El procedimiento se repite para las diferentes concentraciones. De las mediciones anteriores se obtienen las gráficas "CORRIENTE RELATIVA vs CONCENTRACION DE HIDROGENO" (Fig. 3.2.9.) y "TIEMPO DE RESPUESTA vs CONCENTRACION DE HIDROGENO" (Fig. 3.2.10.) para una temperatura constante.

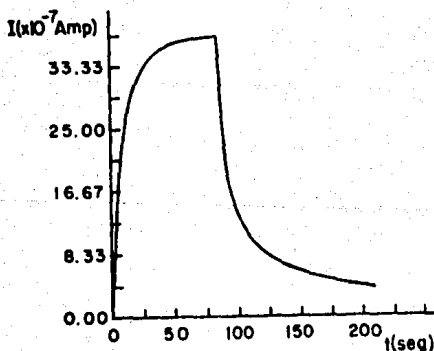


Fig. 3.2.8.a) Gráfico  $I$  vs  $t$  para una temperatura  $T = 70^{\circ}\text{C}$ . y una concentración parcial de hidrógeno del 5%.

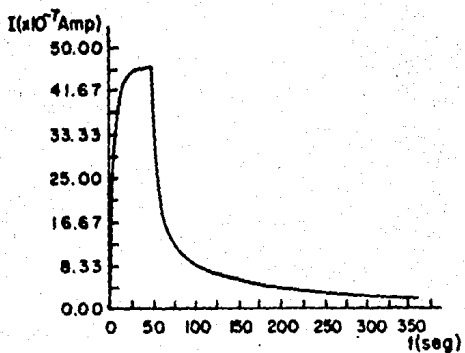


Fig. 3.2.8. b) Gráfica  $I$  vs  $t$  para una temperatura  $T = 70^{\circ}\text{C}$ . y una concentración parcial de hidrógeno del 2.5%.

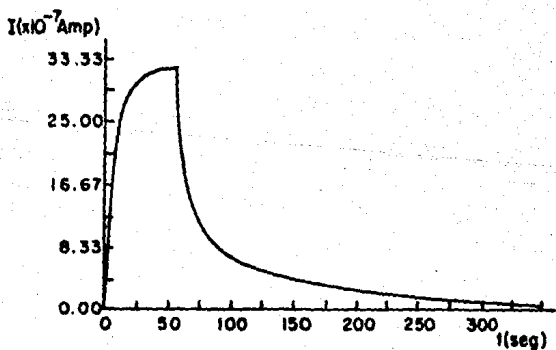


Fig. 3.2.8. c) Gráfica  $I$  vs  $t$  para una temperatura  $T = 70^{\circ}\text{C}$ . y una concentración parcial de hidrógeno del 1%.

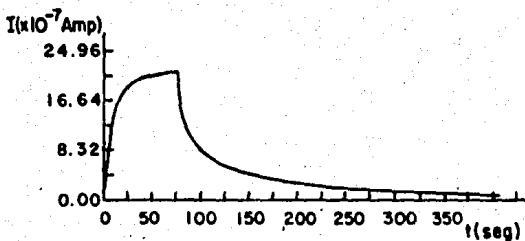


Fig. 3.2.8. d) Gráfica  $I$  vs  $t$  para una temperatura  $T = 70^{\circ}\text{C}$ . y una concentración parcial de hidrógeno del 0.5N.

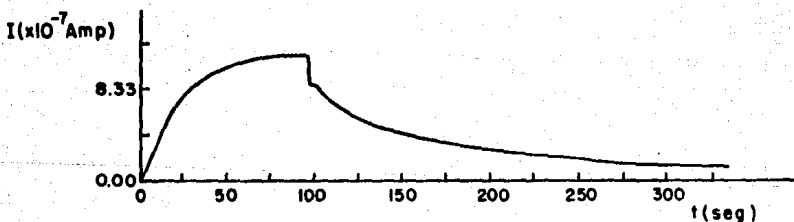


Fig. 3.2.8. e) Gráfica  $I$  vs  $t$  para una temperatura  $T = 70^{\circ}\text{C}$ . y una concentración parcial de hidrógeno del 0.25N.

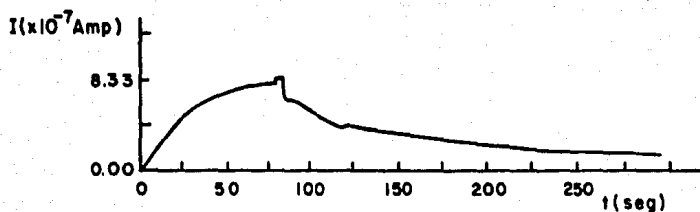


Fig. 2.2.8. f) Gráficas  $I$  vs  $t$  para una temperatura  $T = 70^{\circ}\text{C}$ . y una concentración parcial de hidrógeno del 0.05%.

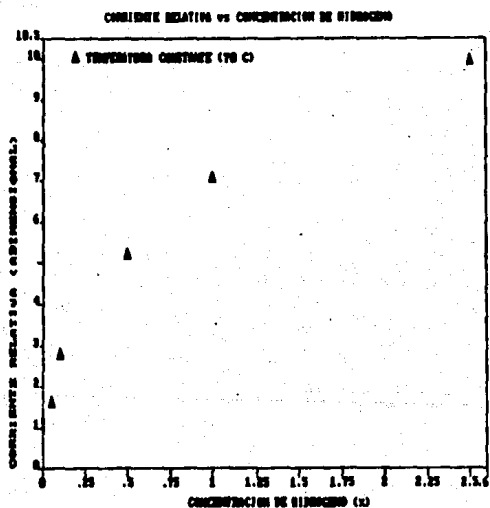


Fig. 2.2.9. Gráfica Corriente Relativa vs Concentración de Hidrógeno, construida con la información de las gráficas 2.2.8.

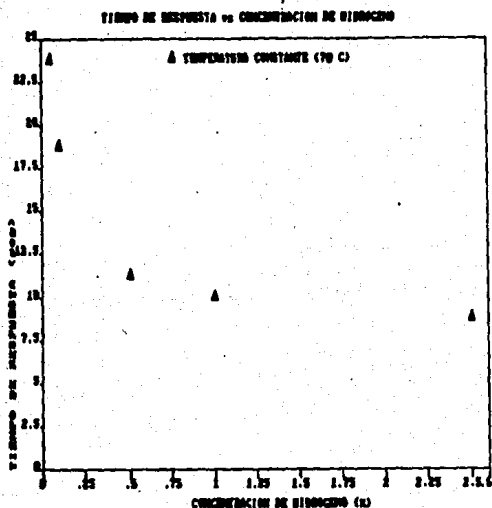


Fig. 3.2.10. Gráfica Tiempo de Respuesta vs Concentración de Hidrógeno, construida con la información de las gráficas 3.2.8.

e)  $I$  vs  $t$  como función de la temperatura a una concentración del hidrógeno ( $X H_2$ ) constante.

La manera en que se hacen las mediciones es básicamente la misma descrita en d), con la diferencia de que se mantiene la concentración de hidrógeno y lo que se varía es la temperatura. Se toman mediciones para la concentración de 1X, para las temperaturas: 55°C, 70°C Y 84°C. (Figs. 3.2.11.). De las mediciones anteriores se obtiene las gráficas "CORRIENTE RELATIVA vs TEMPERATURA" (Fig. 3.2.12.) y "TIEMPO DE RESPUESTA vs TEMPERATURA" (Fig. 3.2.13.) para una concentración de

hidrógeno constante.

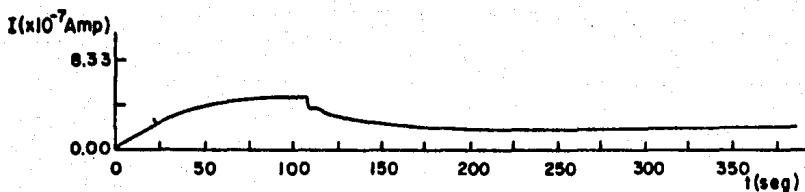


Fig. B.2.11.a) Gráficos  $I$  vs  $t$  para una concentración parcial de hidrógeno del 1M y una temperatura  $T = 55^\circ\text{C}$ .

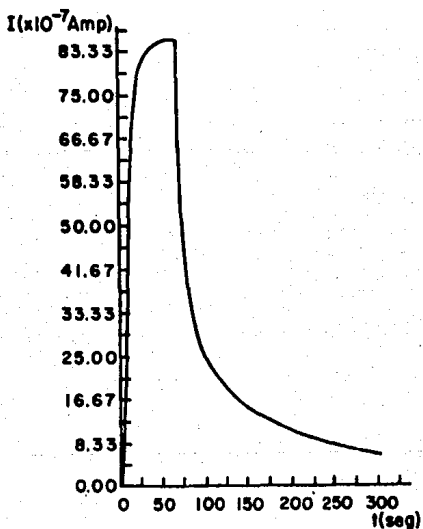


Fig. B.2.11.b) Gráfica  $I$  vs  $t$  para una concentración parcial de hidrógeno del 1M y una temperatura  $T = 56^\circ\text{C}$ .

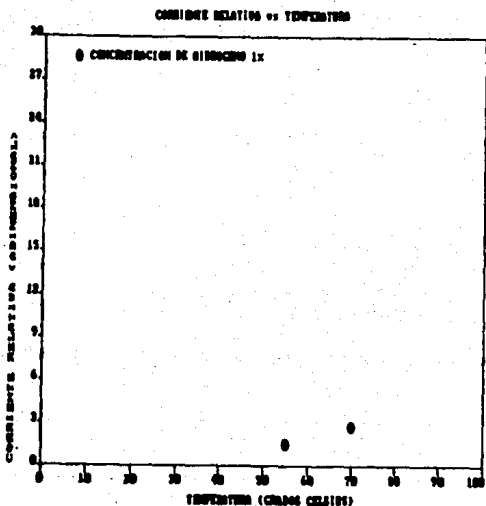


Fig. 3.2.12. Gráfica Corriente Relativa vs Temperatura, construida con la información de la gráfica 3.2.0.c) y las gráficas 3.2.11.

### 3.3 DISCUSION

Aún cuando las propiedades de las estructuras MOS con paladio para sensar hidrógeno han sido estudiadas por más de una década, no es sino hasta fechas recientes en que se ha podido concluir sobre el proceso por el que dichas estructuras tienen tal cualidad. Hoy en día se sabe con toda seguridad que el mecanismo que describe correctamente esta propiedad (Ref. 6 y 9), es el modelo que establece la formación de una

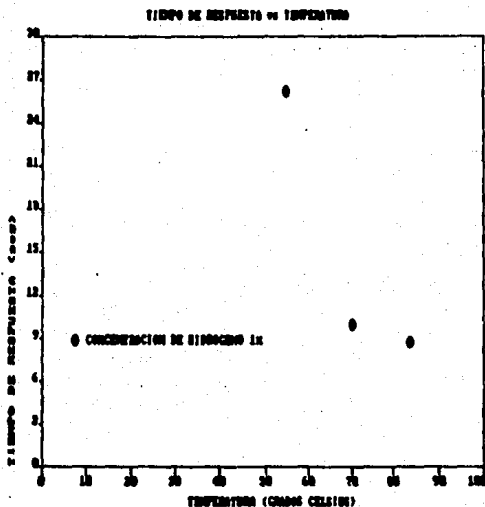


Fig. 2.2.12. Gráfica Tiempo de Respuesta vs Temperatura, construida con la información de la gráfica 2.2.8.c) y las gráficas 2.2.11.

capa dipolar en la interfase Pd/SiO<sub>x</sub> (Ref.1, 3, 4, y 5), lo cual da como resultado una disminución en la altura de la barrera, obteniéndose una variación en las curvas I vs V. A través de dichos cambios de corriente inversa es como se detecta la presencia del hidrógeno.

Una de las características que más influyó en la selección del paladio como metal catalizador es la gran solubilidad del hidrógeno en éste (Lewis, 1967). En el caso de la estructura NOS que se analiza, lo



que sucede es que el hidrógeno molecular al entrar en contacto con el Pd (el cual se sabe que es un catalizador en los procesos de hidrogenación -Ref. 7-) se disocia en hidrógeno atómico, el cual es adsorbido en la superficie del metal; después, estos átomos se difunden a través de la película de metal y son absorbidos por la interfase METAL/OXIDO. Estos átomos se polarizan y por lo tanto son los responsables de la formación de la capa dipolar, la cual produce un cambio en la función de trabajo del paladio, lo que implica una variación en la altura de la barrera de potencial en la estructura. El resultado neto es una disminución en la altura de la barrera, resultando un dispositivo a-Si:H/SiO<sub>x</sub>/Pd cuyas características I vs V se alteran en presencia de una atmósfera que contiene hidrógeno, en comparación a aquellos que se observan cuando la concentración de hidrógeno es nula en la atmósfera.

Se pueden preparar sensores MOS para hidrógeno, con el espesor del óxido desde delgado ( $< 100 \text{ \AA}$ ), hasta grueso ( $> 100 \text{ \AA}$ ). Para una estructura con un grosor menor de  $100 \text{ \AA}$ , el comportamiento eléctrico está dado por la misma ecuación que para un diodo Schottky (Ref. 7).

De los resultados que se obtienen de la caracterización de la estructura, se puede decir:

1) De las características  $J_0$  y  $n$  del diodo se tiene lo siguiente:

-La estructura tiene un comportamiento no-ideal (se tiene un comportamiento ideal para  $n = 1$ ) de barrera Schottky, ya que el factor de calidad  $n$  es mayor que 2 (Ref. 10). Esta desviación del comportamiento no-ideal no se puede explicar únicamente por los procesos de Emisión Termiónica o de Difusión, lo más probable es que se deba asociar a centros de recombinación y generación en la

capa a-Si:H (Ref. 2).

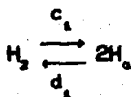
ii) Dentro de los intervalos en que se hacen las mediciones, se desprende lo siguiente:

-De las gráficas I vs V como función de la temperatura en vacío ( $\sim 10^{-5}$  torr). (Figs. 3.2.3.), se observa un incremento en la corriente eléctrica de hasta 2 órdenes de magnitud cuando se varía la temperatura desde 26°C hasta 100°C. Este incremento se debe a la generación de pares electrón-hueco en el semiconductor y a la disminución de la altura de la barrera del diodo Schottky a medida que la temperatura aumenta.

-De las gráficas I vs V como función de la concentración de hidrógeno a temperatura constante. (Figs. 3.2.6.). Se observa un incremento de la corriente eléctrica de hasta un orden de magnitud cuando se cambia la atmósfera (y por lo tanto, la concentración de hidrógeno) desde una situación libre de hidrógeno, hasta una con una concentración parcial de hidrógeno del 5%. Ya se mencionó que el efecto de los átomos de hidrógeno en la interfase Pd/SiO<sub>x</sub> es el de disminuir la altura de la barrera; por lo que se tiene que al aumentar la presión parcial del hidrógeno, el número de moléculas de hidrógeno que incide sobre la superficie de paladio será mayor, con lo que también crecerá el número de átomos de hidrógeno que se difunden a través del paladio hasta la interfase Pd/SiO<sub>x</sub>, y por lo tanto, a mayor concentración de hidrógeno, se tendrá una mayor disminución en la altura de la barrera de potencial de toda la estructura. Por lo tanto, el incremento de la corriente eléctrica se debe a la formación de la capa dipolar mencionada anteriormente. A mayor cantidad de hidrógeno, el sensor es más conductivo. Aún para la

mezcla con menor cantidad de hidrógeno se observa que las estructuras fabricadas muestran sensibilidad apreciable al hidrógeno. No solamente se tiene una mayor corriente para mayor cantidad de hidrógeno, también se tiene que la corriente relativa total aumenta hasta en un orden de magnitud.

-De las gráficas  $I$  vs  $t$  como función de la concentración de hidrógeno a temperatura constante. (Figs. 3.2.8.). Se observan variaciones hasta de un orden de magnitud en la corriente eléctrica y en la corriente relativa, cuando se aumenta la concentración de hidrógeno desde 0% hasta 2.5%; mientras que se observa una disminución de un orden de magnitud en el tiempo de respuesta, bajo las mismas condiciones. Esto se explica, considerando que a mayor presión parcial de hidrógeno el número de moléculas por unidad de tiempo que incide sobre la superficie de paladio es mayor; se tiene una mayor rapidez de respuesta a medida que se aumenta la concentración del hidrógeno. Así, se tiene que para dos concentraciones diferentes, el tiempo que les toma en alcanzar sus respectivos valores del incremento total de la corriente, será menor para la concentración mayor. El comportamiento asintótico de la curva "Tiempo de respuesta vs concentración de hidrógeno" (Fig. 3.2.10.) -donde la concentración parcial de hidrógeno se varió desde 0.1% hasta 2.5% y la temperatura se fijó en 70°C-, se puede explicar basándose en el modo de transporte de hidrógeno a través del paladio hacia la interfase Pd/SiO<sub>x</sub> por:



donde  $c_1$  es el coeficiente de absorción de la reacción del hidrógeno molecular en la superficie del paladio hacia la interfase Pd/SiOx, en donde va llega en forma atómica. Y,  $d_1$  es el coeficiente de desorción del hidrógeno atómico proveniente de la interfase Pd/SiOx hacia la superficie del Pd, en donde se forman otra vez hidrógeno molecular.  $c_1$  y  $d_1$  están relacionados por: (Ref. 5)

$$\left[ \frac{c_1}{d_1} \right]^{1/2} = \left[ \frac{K}{P} \right]^{1/2}$$

con P la presión parcial del hidrógeno en torr, y con el valor teórico de K de 375 torr. Lo que se obtiene de las dos últimas expresiones, es que, para presiones pequeñas el flujo de hidrógeno (molecular o atómico) hacia la interfase, es mayor que el flujo hacia la superficie, pero a medida que la presión parcial de hidrógeno aumenta los flujos hacia la interfase y hacia la superficie son tales que el hidrógeno atómico en la interfase es casi una constante; y como la rapidez de respuesta depende del número de átomos de hidrógeno se tendrá el comportamiento asintótico en la gráfica. (Fig. 3.2.10)

-Tiempo de respuesta como función de la temperatura con la concentración de hidrógeno constante. (Fig. 3.2.13.). Al cambiar la temperatura de 55°C a 84°C se observa que el tiempo de

respuesta disminuye, aunque no de una manera tan notable, comparando con las mediciones anteriores. En lo concerniente a la corriente eléctrica, cuando se mantiene fija la concentración del hidrógeno, se observa un incremento de más de un orden de magnitud cuando aumenta la temperatura, como ya se mencionó. Dicho comportamiento también se observa en la corriente relativa. -Comparando las curvas "Corriente Relativa vs Temperatura" (Fig. 3.2.12.) y "Corriente Relativa vs Concentración de Hidrógeno" (Fig. 3.2.9.), se aprecia un cambio más drástico de la corriente relativa en la primera; y esto se puede explicar de la siguiente manera:

La conductividad  $\sigma$  del semiconductor está dada por:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E/KT) = ne\mu$$

con  $n$  el número de portadores,  $e$  carga electrónica y  $\mu$  la movilidad. De los dos últimos miembros de la doble igualdad se tiene la dependencia de la conductividad del semiconductor como función de  $T$ ; la cual se puede explicar por la dependencia de  $n$  con  $T$  o de la dependencia de  $\mu$  con  $T$ . Con las mediciones que se realizaron no hay manera de ver en cual de los dos parámetros es más notable la dependencia de  $T$ . Kanicki (Ref. 10), propone que en el rango en que se realizaron las mediciones ( $T < 373^\circ K$ ), la dependencia en la temperatura se debe de asociar al número de portadores en la película de  $a\text{-Si:H}$ , i.e., a la generación de pares de portadores electrón-hueco a medida que la temperatura aumenta. El efecto de la temperatura sobre la difusión -el cual se observa a través de  $\mu^-$ , es poco apreciable en el rango de temperaturas en que se realizaron las mediciones. Se menciona la influencia de la temperatura en la conductividad  $\sigma$  -en el

semiconductor- más que en la densidad de corriente  $J$  -en el diodo- (dada por la ecuación 2.3.8), ya que se ha reportado un cambio en la conductividad  $\sigma$  de hasta tres órdenes de magnitud para un cambio de temperatura similar al usado en el presente trabajo, i.e., desde una temperatura ambiente hasta 100°C. (Ref. 12)

## CONCLUSION

Se han obtenido sensores de hidrógeno del tipo:



tomando en cuenta la propiedad del paladio de decomponer el hidrógeno molecular en hidrógeno atómico, el cual una vez disociado se difunde a la interfase Pd/SiO<sub>x</sub>, formándose una capa dipolar. Esta capa produce una disminución en la altura de la barrera del diodo. Por otra parte, el hecho de que la afinidad electrónica del silicio amorfo hidrogenado sea muy cercana a la del silicio cristalino y que la película de óxido de silicio es menor de 100 Å, simplifica el análisis, ya que dicha estructura se puede tratar como un diodo Schottky.

Se ha reportado que sensores fabricados con silicio cristalino pueden detectar desde concentraciones con 0.5 ppm de hidrógeno en aire (similar a la concentración natural del hidrógeno en el aire). Dentro del intervalo en que se hicieron las mediciones, el sensor que se obtuvo no tiene tal sensibilidad, pero aún así, se podría utilizar de manera práctica. Por ejemplo, la cantidad mínima de hidrógeno que se necesita en el aire para que se produzca una explosión a 600°C, es 1/20 del porcentaje de oxígeno contenido en el aire, i.e., una presión parcial de hidrógeno en el aire mayor de 1%. Para temperaturas menores la concentración de hidrógeno tiene que ser mayor, en caso contrario, se disminuye la posibilidad de una explosión a únicamente una combustión lenta del hidrógeno. Por lo cual, a temperaturas cercanas al ambiente, dada la concentración de hidrógeno mínima utilizada en

este trabajo (~ 0.5%), sensores similares al aquí reportado serían aplicables con éxito en situaciones reales de trabajo.

En las estructuras que se analizaron se observa una variación mayor de la corriente, así como una disminución del tiempo de respuesta a medida que aumenta la concentración parcial de hidrógeno. El efecto de la temperatura en los sensores se puede explicar por la creación de pares de portadores electrón-hueco en la película semiconductor  $\alpha$ -Si:H.

Cuando se considera que una de las aplicaciones de este tipo de sensor es la industria, uno de los objetivos es el de optimizar estas estructuras para minimizar el riesgo al trabajar con hidrógeno. Como las características de diodo y la propiedad de detectar hidrógeno están inter-relacionadas, algunos de los puntos que deben considerarse para el mejoramiento de la estructura son:

-Buscar las características o el método adecuado que retarden la degradación del diodo. Como una futura investigación, se podría analizar el efecto producido por la variación del grosor de la película de paladio. Trabajos similares se podrían llevar a cabo para las películas de silicio amorfo hidrogenado y de óxido de silicio (manteniendo el grosor de este menor de 100 Å).

-Ya que se hayan optimizado los factores anteriores, cabría trabajar en la dependencia de la detección del hidrógeno (por el diodo) con la temperatura, para conocer la temperatura más idónea para el funcionamiento del sensor.

-Y finalmente, la aplicación de esta estructura como sensor de otros gases, tales como la amonía o el ácido sulfhídrico, de lo cual ya hay reportes con resultados preliminares. (Ref. 7 y 9)



## BIBLIOGRAFIA:

- 1.-Neil V. Ashcroft and N. David Mermin  
Solid State Physics  
Holt-Saunders International Editions, 1976
  
- 2.-Marcelo Alonso y Edward J. Finn  
Física Vol. III; Fundamentos Cuánticos y Estadísticos  
Fondo Educativo Interamericano, 1976
  
- 3.-D. A. Fraser  
The Physics of Semiconductor Devices  
Oxford University Press, 1983
  
- 4.-A. G. Milnes and D. L. Feucht  
Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions  
Academic Press, 1972
  
- 5.-K. V. Shalimova  
Física de los Semiconductores  
Mir, 1975
  
- 6.-Richard H. Bube  
Electrons in Solids. An Introductory Survey  
Academic Press, 1981

7.-Walter A. Harrison

Solid State Theory

Dover Publication, Inc., 1980

8.-John P. McKelvey

Física del Estado Sólido y de Semiconductores

Limusa, 1980

9.-Charles Kittel

Introduction to Solid State Physics

John Wiley & Sons, Inc., 1976

10.-S. M. Sze

Physics of Semiconductors Devices

John Wiley & Sons, Inc., 1981

## REFERENCIAS:

- 1.-A. D'Amico, G. Fortunato, and G. Petrocco, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 964 (1983).
- 2.-J. Kanicki, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **98**, 399 (1987)
- 3.-H. C. Petty, *Electron. Lett.*, **18**, 314 (1982)
- 4.-P. F. Ruths, S. Ashok, S. J. Fonash, and J. M. Ruths, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **EB-28**, 1003 (1981)
- 5.-I. Lundström and T. DiStefano, *Surfaces Science*, **59**, 23 (1976)
- 6.-I. Lundström, M. Arngarth, and L. G. Petersson, *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **18**, 201 (1989)
- 7.-I. Lundström and C. Svensson, *Solid State Chemical Sensors*, Academic Press (1985)
- 8.-B. Keramati and N. Zemei, *J. Appl. Phys.*, **53**, 1091 (1982)
- 9.-I. Lundström, M. Arngarth, A. Spetz and F. Vinquist, *Sensors and Actuators*, **IV**, 399 (1986)
- 10.-K. Ito, *Surface Science*, **86**, 345 (1979)

- 11.-N. V. Aschroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, Holt-Saunders International Editions, 1976
- 12.-A. Ortíz, S. Muhl, A. Sánchez, R. Monroy and V. Pickin. Anais do Simposio Latinoamericano de Física dos Sistemas Amorfos. Ed. E.V. Anda. CLAF-UFF. 1985. p. 500
- 13.-Richard H. Bube, Electrons in Solids. An Introductory Survey, Academic Press, 1981
- 14.-John P. McKelvey, Física del Estado Sólido y de Semiconductores, Limusa, 1980
- 15.-H. Fritzsche, Physics Today, October 1984
- 16.-J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, 1974
- 17.-S. M. Sze, Physics of Semiconductors Devices, John Wiley & Sons, Inc., 1981