

ESTUDIO A PARTIR DE SIMULACIONES NUMÉRICAS DEL MÉTODO DE CONDUCTIVIDAD TÉRMICAMENTE ESTIMULADA

J. A. Schmidt¹⁻², R. R. Koropecki¹⁻², R. D. Arce¹⁻², A. Dussán¹, R. H. Buitrago¹⁻²

¹ INTEC, CONICET-UNL, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

² Facultad de Ingeniería Química, UNL, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina
e-mail: jschmidt@intec.unl.edu.ar

En este trabajo examinamos a partir de simulaciones numéricas el experimento de conductividad térmicamente estimulada (TSC), partiendo de las ecuaciones de balance que definen las concentraciones de no-equilibrio de electrones y huecos en estados extendidos. Resolvemos un sistema de ecuaciones diferenciales no-lineales acopladas para obtener la evolución temporal de las funciones de ocupación y las concentraciones de los portadores tanto durante el tiempo de espera isotérmico inicial como durante el calentamiento subsiguiente a velocidad constante. Los espectros simulados de TSC reproducen la dependencia de los espectros medidos con la velocidad de calentamiento y la temperatura inicial. Deducimos una expresión aproximada para obtener la densidad de estados (DOS) en la mitad superior de la banda prohibida a partir de espectros de TSC. La aplicación de esta expresión aproximada a las curvas simuladas de TSC permiten una reconstrucción precisa de la DOS introducida. El método de TSC se compara favorablemente con los métodos de fotoconductividad modulada, tanto por la calidad en la reconstrucción de la DOS introducida como por la simpleza experimental del método.

Starting from the multiple trapping rate equations that define the non-equilibrium concentrations of electrons and holes in extended states, the thermally stimulated conductivity (TSC) experiment is examined by using numerical simulations. A system of non-linear coupled differential equations is solved to get the temporal evolution of the occupation functions and the carrier concentrations during the initial isothermal waiting time and the subsequent heating at a constant rate. The simulated TSC spectra reproduce the reported dependence of the measured spectra on the heating rate and the starting temperature. An approximate expression to obtain the density of states (DOS) distribution in the upper half of the band gap from TSC spectra is deduced. The application of this expression to simulated TSC curves provides an accurate reconstruction of the introduced DOS. The TSC method compares favourably to the modulated photoconductivity experiments, both from the quality of the DOS reconstruction and the experimental simplicity of the method.

1. INTRODUCCION

El método de conductividad térmicamente estimulada, TSC, ha sido utilizado durante años para determinar la densidad de estados localizados (DOS) en semiconductores amorfos⁽¹⁾. Para aplicar la técnica de TSC la muestra se enfría a una cierta temperatura inicial T_0 y se ilumina durante un periodo de tiempo t_{il} . Posteriormente, después de un cierto tiempo de espera t_d , se aplica un voltaje V para medir la corriente térmicamente estimulada mientras la muestra se calienta a oscuras a una velocidad constante β . El principio de este método consiste básicamente en desocupar, incrementando la temperatura, los diferentes estados presentes en la banda de energía prohibida ('gap'), llenados previamente durante la iluminación. Los portadores emitidos de esta manera contribuyen a una corriente en exceso respecto de la corriente normal a oscuras.

Las medidas de TSC, combinadas con medidas de fotoconductividad, proporcionan información acerca de la DOS en el rango de energías entre el nivel de Fermi y el borde de banda de conducción. Considerando que la emisión de electrones es el proceso relevante que rige el experimento, y suponiendo condiciones de cuasi-equilibrio, es posible llegar a una expresión sencilla para obtener la DOS a partir del espectro de TSC. Sin embargo, han surgido dudas acerca de los procesos involucrados que dan origen a

la TSC⁽²⁾, mientras que simulaciones recientes han generado diversos cuestionamientos acerca de la posibilidad de correlacionar la curva TSC con la DOS⁽³⁾.

Simmons, Taylor y Tam⁽⁴⁾ fueron los primeros en proponer una teoría consistente para la conductividad térmicamente estimulada en un sistema con una distribución continua de trampas, suponiendo equilibrio térmico y despreciando procesos de recombinación. Posteriormente, Fritzsche e Ibaraki⁽⁵⁾ desarrollaron una teoría en la cual se tenían en cuenta los procesos de recombinación, pero no los de re-atrapamiento. Los primeros en basar sus análisis en un modelo de múltiple atrapamiento fueron Gu, Xu y Dong⁽⁶⁾, pero restringiendo su análisis a electrones únicamente. Por otro lado, Baranovski et al.⁽⁷⁾ extendieron su modelo teórico para la región de bajas temperaturas, e incluyeron el transporte de portadores vía hopping a través de estados de cola de banda localizados. Recientemente, Smail et al.⁽³⁾ resolvieron por primera vez el conjunto completo de ecuaciones diferenciales, teniendo en cuenta todas las transiciones relevantes tanto para electrones como para huecos. Estos autores, sin embargo, restringieron su análisis a estados de defecto con una distribución tipo delta de Dirac. Basándose en simulaciones numéricas, concluyeron que no es posible correlacionar de forma simple la curva de TSC con la estructura de la DOS.

En este trabajo presentamos simulaciones numéricas de experimentos de TSC y fotoconductividad de estado

estacionario, que se combinan para obtener la DOS en la mitad superior del gap. Deducimos una expresión simple para obtener la DOS a partir del espectro de TSC, y la verificamos a través de simulaciones numéricas.

2. DETALLES DE LA SIMULACION

Como punto de partida para nuestras simulaciones usamos una DOS que consiste en estados monovalentes de cola de banda, con una distribución exponencial, y estados de defecto, considerados ya sea monovalentes o anfotéricos, con distribuciones Gaussianas. En el segundo caso, consideramos estados con tres niveles de carga diferentes, D^+ , D^0 y D^- , y con una energía de correlación positiva U .

Cuando cesa la iluminación, la concentración de portadores en exceso resulta del balance entre los procesos de emisión térmica, captura y recombinación. Las ecuaciones que gobiernan la concentración de electrones $n(t)$ y huecos $p(t)$ en los estados extendidos, y las funciones de ocupación f , f^+ , f^0 y f^- (para defectos monovalentes, cargados positivamente, neutros y cargados negativamente, respectivamente), son las siguientes:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \int_{E_v}^{E_c} [c_n f - c_n n(1-f)] D^M dE + \int_{E_v}^{E_c} [e_n^0 f^0 + c_n^- f^- - c_n^0 n f^0 - c_n^+ n f^+] D^{DB} dE \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= \int_{E_v}^{E_c} [e_p(1-f) - c_p p f] D^M dE + \int_{E_v}^{E_c} [c_p^0 f^0 + c_p^+ f^+ - c_p^0 n f^0 - c_p^- n f^-] D^{DB} dE \\ \frac{\partial f}{\partial t} &= c_n n(1-f) + e_p(1-f) - c_n f - c_p p f \\ \frac{\partial f^+}{\partial t} &= e_n^0 f^0 + c_p^0 p f^0 - c_p^+ f^+ - c_n^+ n f^+ \\ \frac{\partial f^0}{\partial t} &= -\frac{\partial f^+}{\partial t} - \frac{\partial f^-}{\partial t}, \quad \frac{\partial f^-}{\partial t} = e_p^0 f^0 + c_n^0 n f^0 - c_n^- n f^- - c_p^- p f^- \end{aligned} \right\} (1)$$

donde t es el tiempo, E_v y E_c son las energías para los bordes de banda de valencia y conducción respectivamente, D^M es la densidad de defectos monovalentes, D^{DB} es la densidad de defectos anfotéricos, e representa el coeficiente de emisión térmica y c el coeficiente de captura; los subíndices (n o p) indican que el coeficiente es para electrones o huecos, y los superíndices (+,0,-) indican que el coeficiente es para estados cargados positivamente, neutros o cargados negativamente (la ausencia de un superíndice indica que el coeficiente es para trampas monovalentes).

Usando métodos numéricos podemos resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales no-lineales para obtener $n(t)$ y $p(t)$ (o equivalentemente, $n(T)$ y $p(T)$) a partir de la dependencia lineal de la temperatura con el tiempo, $T(t) = T_0 + \beta t$. El espectro de TSC se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$\sigma_{TSC}(T) = [q \mu_n n(T) + q \mu_p p(T)] - \sigma_{dk}(T) \quad (2)$$

donde q es la carga electrónica, y μ_n , μ_p son las movilidades de electrones y huecos en estados extendidos, respectivamente.

Resolviendo la ecuación de neutralidad de carga para cada temperatura se calcula independientemente la conductividad a oscuras en función de la temperatura, $\sigma_{dk}(T)$. A partir de las mismas ecuaciones es posible calcular

el decaimiento inicial de la conductividad durante el tiempo de espera t_d .

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En primer lugar, vamos a restringir nuestro análisis al caso de defectos monovalentes y a muestras donde la conductividad es dominada por electrones. Si hacemos $D^{DB} \equiv 0$ en la ecuación (1) y además suprimimos el superíndice para defectos monovalentes tenemos:

$$\frac{\partial n(T)}{\partial t} = \int_{E_v}^{E_c} e_n f D dE - n(T) \int_{E_v}^{E_c} c_n (1-f) D dE \quad (3)$$

$$\frac{\partial p(T)}{\partial t} = \int_{E_v}^{E_c} e_p (1-f) D dE - p(T) \int_{E_v}^{E_c} c_p f D dE \quad (4)$$

A partir de las soluciones exactas de $n(T)$ y $p(T)$ verificamos las condiciones de cuasi-equilibrio, $\frac{\partial n}{\partial t} \cong 0$,

$\frac{\partial p}{\partial t} \cong 0$. Podemos entonces escribir, a partir de la ecuación (3):

$$n(T) = \frac{\int_{E_v}^{E_c} e_n f D dE}{\int_{E_v}^{E_c} c_n (1-f) D dE} \quad (5)$$

La función $e_n(E, T) \times f(E, T)$ es una función con un máximo agudo para una energía $E_m(T)$. Esta energía es independiente de la DOS y varía linealmente con la temperatura. Para cada temperatura hemos encontrado numéricamente la energía para la cual la función es máxima. Verificando para un gran número de casos obtenemos la siguiente dependencia:

$$E_c - E_m(T) = C_1(T_0) \times k_B T \times \ln[C_2(T_0) \nu / \beta] - C_3(T_0), \quad (6)$$

donde k_B es la constante de Boltzman, ν es la frecuencia de intento de escape y los coeficientes C_i dependen de la temperatura inicial T_0 como: $C_1(T_0) = 0.9762 - 7.429 \cdot 10^{-5} T_0$, $C_2(T_0) = 15.58 + 0.3379 T_0$, $C_3(T_0) = 0.00773 + 8.873 \cdot 10^{-5} T_0$. Estas expresiones han sido obtenidas en el rango $30K < T_0 < 140K$. (en la ecuación (6) las energías se expresan en eV, ν en s^{-1} y β en K/s).

La función $e_n(E, T) \times f(E, T)$ se puede reemplazar por una función δ centrada en E_m con un factor de peso $W(T)$.

Por otro lado el factor $\left[\int_{E_v}^{E_c} c_n (1-f) D dE \right]^{-1}$, que representa

la densidad de centros de captura no ocupados, puede ser asociado al tiempo de vida del electrón, $\tau_n^{(8)}$. Así obtenemos finalmente:

$$n(T) = \tau_n \times \int_{E_v}^{E_c} W(T) \delta(E - E_m) D(E) dE = \tau_n \times W(T) \times D(E_m)$$

Para la función $W(T)$ encontramos $W(T) = \beta [0.97 k_B \ln(\nu T / \beta) - 7.33 \cdot 10^{-5}]$. Si los electrones dominan la conductividad, la densidad de estados para la energía E_m esta dada por:

$$D(E_m) = \frac{\sigma_{TSC}(T)}{q \mu_n \tau_n W(T)}, \quad (7)$$

donde $\sigma_{TSC}(T)$ puede ser medido en el experimento de TSC y el producto $\mu_n \times \tau_n$ es posible obtenerlo a partir de la fotoconductividad en estado estacionario.

Utilizando esta fórmula (Ec. 7), hemos reconstruido la DOS caracterizada por los parámetros listados en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros usados en las simulaciones numéricas

Parámetro	Valor	
E_v	Energía para el borde superior de la banda de valencia	0
E_c	Energía para el borde inferior de la banda de conducción	1.8 eV
$N(E_c) = N(E_v)$	DOS para los bordes de banda	$10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$
E_{vt}	Energía característica para la cola de banda de valencia	56 meV
E_{ct}	Energía característica para la cola de banda de conducción	28 meV
DB	Densidad total de defectos, aceptores + donores	$2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
C_d	Centro de la distribución Gaussiana, donores	0.85 eV
C_a	Centro de la distribución Gaussiana, aceptores	1.25 eV
W	Ancho de la distribución Gaussiana	0.2 eV
ν	Frecuencia de intento de escape	$5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$
μ_n	Movilidad de electrones libres	$10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
μ_p	Movilidad de huecos libres	$1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Los cálculos fueron realizados para un rango de temperaturas $20\text{K} < T_0 < 100\text{K}$, una velocidad de calentamiento en el rango $0.025 \text{ K/s} < \beta < 0.075 \text{ K/s}$, y una generación por iluminación $G = 3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. El tiempo de espera a oscuras, antes del calentamiento, fue $t_d = 300\text{s}$ para todos los casos. Las curvas de TSC así obtenidas se muestran en la figura 1. Estas curvas reproducen la forma general de los espectros experimentales, con un pico de baja temperatura localizado alrededor de 90K y un pico de alta temperatura alrededor de 300K.

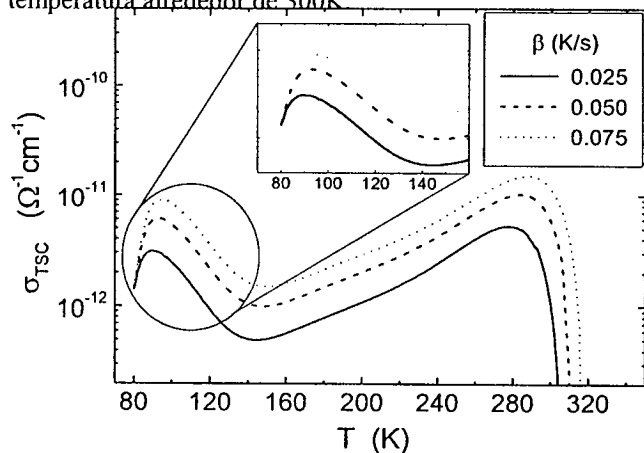


Figura 1. Espectro de conductividad estimulada térmicamente para diferentes velocidades de calentamiento (β).

Describir correctamente la dependencia de los espectros de TSC con la velocidad de calentamiento es una prueba exigente para los modelos que intentan dar cuenta del proceso. En la figura 1 presentamos un conjunto de espectros simulados para $T_0 = 80\text{K}$ y diferentes valores de β . Como se puede observar en el recuadro incluido en la figura 1, el pico se desplaza hacia las altas temperaturas e incrementa su altura. Esto concuerda con mediciones publicadas por Baranovskii et al.⁽⁷⁾ y MISTRA et al.⁽⁹⁾.

En la figura 2 presentamos las reconstrucciones de la DOS realizadas a partir del conjunto de espectros de TSC. Aquí puede observarse un muy buen acuerdo entre las reconstrucciones a partir de los espectros simulados de TSC y la DOS introducida inicialmente.

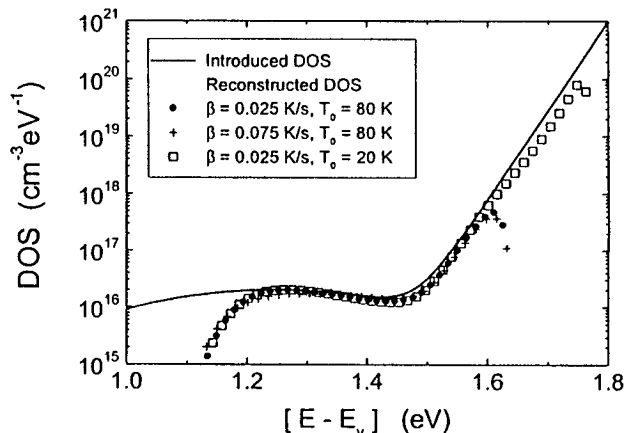


Figura 2. Reconstrucción de la DOS introducida a partir de los espectros simulados de TSC presentados en la figura 1.

Otra manera de verificar un modelo para la TSC es realizar experimentos para diferentes temperaturas iniciales T_0 . Baranovskii et al.⁽⁷⁾ y Zhou y Elliot⁽²⁾ encontraron que existe una temperatura inicial T_0^* por debajo de la cual la posición del pico de TSC de bajas temperaturas, T_m , no cambia. Dependiendo de la velocidad de calentamiento y de la muestra, esta temperatura T_0^* resulta entre 60 y 110K. Se ha sugerido que para explicar este comportamiento, característico de la porción de bajas temperaturas del espectro de TSC, es necesario recurrir a la conducción vía hopping⁽⁷⁾. Sin embargo, en la figura 3 presentamos espectros simulados de TSC en la región de bajas temperaturas para diferentes temperaturas iniciales T_0 . Puede observarse que nuestras simulaciones reproducen adecuadamente el comportamiento medido, aún cuando en nuestro modelo no incluimos conductividad vía hopping. Para este caso la temperatura T_0^* se encuentra alrededor de 60K.

En la figura 2 ya hemos presentado la reconstrucción de la DOS a partir de la curva de TSC para $T_0 = 20\text{K}$. Como se observa, la DOS introducida inicialmente puede ser reconstruida en un amplio rango de energías. Las curvas obtenidas para $T_0 = 80\text{K}$ coinciden perfectamente con la obtenida a $T_0 = 20\text{K}$, reproduciendo también con buen acuerdo la DOS introducida. Se observa solamente un ligero

corrimiento en la zona de energías correspondientes a la cola de banda de conducción, pero la pendiente es correcta con una precisión del 6%. De modo que la expresión simple dada por la ecuación (7) proporciona una fiel reconstrucción de la DOS, siempre que se introduzcan los valores correctos de la temperatura inicial T_0 y de la velocidad de calentamiento β en las expresiones de $E_m(T)$ y $W(T)$.

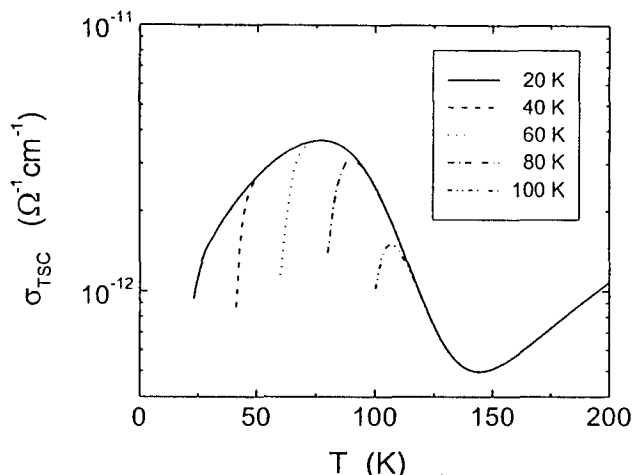


Figura 3. Comportamiento del espectro de TSC en la región de bajas temperaturas para diferentes temperaturas iniciales T_0 .

En trabajos anteriores se ha mostrado que se puede usar el método de fotoconductividad modulada (MPC) para reproducir la DOS en la mitad superior del gap^(10,11). Partiendo de la misma DOS presentada en la figura 2, simulamos la aplicación de los métodos de MPC para reconstruir la DOS. La técnica de MPC convencional (c-MPC) fue simulada con una función generación $G_{dc} = 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, mientras el experimento de MPC en el régimen de recombinación (RRMPC) fue simulado con $G_{dc} = 3.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. En ambos casos tomamos la componente ac como $G_{ac} = G_{dc}/20$.

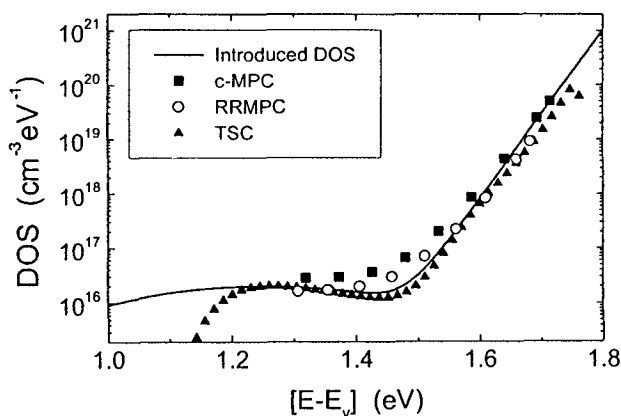


Figura 4. Comparación entre las reconstrucciones de la DOS introducida obtenidas a partir de experimentos simulados de TSC y de fotoconductividad modulada en el régimen de atrapamiento (c-MPC) y el régimen de recombinación (RRMPC).

En la figura 4 se presenta la comparación entre los tres métodos. Como se puede observar, la reconstrucción por

TSC es en este caso más precisa, y se puede obtener la DOS para un amplio rango de energías. Desde el punto de vista experimental, los tres métodos requieren de la realización de mediciones en función de la temperatura, pero el TSC tiene la ventaja de que no es necesario usar iluminación ac y solamente se miden magnitudes continuas.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo presentamos cálculos numéricos del espectro obtenido por TSC teniendo en cuenta todos los procesos relevantes de captura y emisión tanto para electrones como para huecos. Realizamos simulaciones del espectro de TSC a partir de una DOS típica y aplicamos los mismos procedimientos usados experimentalmente para reconstruir la densidad de defectos. Contrariamente a lo informado por otros autores, nuestras simulaciones revelan que el método de TSC proporciona un procedimiento simple y preciso para obtener la DOS por encima de la mitad del gap del a-Si:H intrínseco. El experimento de TSC se compara favorablemente con experimentos de fotoconductividad modulada, tanto a partir de la calidad de la reconstrucción de la DOS como de la simplicidad experimental de la técnica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado parcialmente con fondos de la UNL (CAI+D 200, 6-1-84), la ANPCyT (PICT 12-06950) y la Fundación Torchas.

REFERENCIAS

- ¹ - G. Landwehr and J. Bezemer, in *Amorphous Silicon and Related Materials*, ed. by H. Fritzsche, (World Scientific, Singapore, 1988), p.525.
- ² - J.-H. Zhou and S. R. Elliot, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 9792.
- ³ - T. Smail, M. Aoucher, and T. Mohammed-Brahim, *J. Non Cryst. Solids* **266-269** (2000) 376.
- ⁴ - J. G. Simmons, G. W. Taylor, and M. C. Tam, *Phys. Rev. B* **7** (1973) 3714.
- ⁵ - H. Fritzsche and N. Ibaraki, *Philos. Mag. B* **52** (1985) 299.
- ⁶ - B. Gu, Z. Xu, and B. Dong, *J. Non-Cryst. Solids* **97&98** (1987) 479.
- ⁷ - S. D. Baranovski, M. Zhu, T. Faber, F. Hensel, M. B. von der Linden, and W. F. van der Weg, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 16226.
- ⁸ - A. Rose, *Concepts in photoconductivity and allied problems* (Robert E. Krieger Publishing Co, New York, 1978), p. 14.
- ⁹ - D. S. Misra, A. Kumar, and S. C. Agarwal, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 1047.
- ¹⁰ - J.P. Kleider and C. Longeaud, in *Hydrogenated Amorphous Silicon*, ed. by Hans Neber-Aeschbacher (Scitec Publications, Zurich, 1995), p. 597.
- ¹¹ - R. R. Koropecski, J. A. Schmidt, and R. Arce, *J. Appl. Phys.* **91**, (2002) 8965.