

Determinación de la densidad de defectos en el “gap” de semiconductores en película delgada por técnicas de modulación de fotoconductividad.

A. Dussan^{*}, J. A. Schmidt^{**}, R. D. Arce^{**}, y R. R. Koropecski^{**}

^{*}INTEC – CONICET. Guemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

^{**}Facultad de Ingeniería Química, UNL. Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe

e-mail: adussanc@intec.unl.edu.ar

Se presenta un estudio de la DOS de semiconductores en película delgada a partir del Método de la Fotocorriente Modulada (MPC). Se utilizó como fuente de luz un láser de HeNe de 10mW modulando 12.5% en intensidad mediante un modulador electro-óptico. Se realizaron mediciones sobre muestras de a-Si:H y $\mu\text{-Si:H}$, para altas ($G \cong 10^{21} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) y bajas ($G \cong 10^{19} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) intensidades de luz. Se obtienen, mediante un “Lock-in”, valores de la fotocorriente modulada y el retardo de fase en función de la frecuencia. Se muestra que los tiempos de recombinación de portadores se pueden inferir de medidas de MPC en el límite de bajas frecuencias y altas intensidades. El espectro de la DOS, en la parte superior del “gap”, se obtiene a partir de estas mediciones y de mediciones de fotoconductividad. Se comparan estos resultados con los obtenidos a través de otros métodos observándose una buena concordancia entre ellos. Los resultados alcanzados son comparables con los obtenidos por métodos alternativos. Se discuten ventajas y limitaciones del método propuesto para la determinación de la DOS

The Density of States (DOS) of thin film semiconductors is studied using the Modulated Photocurrent Method (MPC). As a light source we use a 10 mW HeNe laser. The light is partially modulated (12.5% of the total intensity) by an electro-optical modulator. Measurements on a-Si:H and $\mu\text{-Si:H}$ samples have been performed with high ($G \cong 10^{21} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) and low ($G \cong 10^{19} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) light intensities. The amplitude of the photocurrent and its phase lag are measured with a lock-in amplifier. The carrier recombination lifetime (τ) can be estimated from the MPC measurements in the low frequency and high intensity regime. We show that combining τ determination with photoconductivity measurements we are able to evaluate the sub-band-gap DOS for the measured samples. The achieved results are comparable with the DOS obtained with alternative methods. We discuss the advantages and limitations of the method proposed for the determination of the DOS

I. INTRODUCCION

Una propiedad fundamental de los semiconductores amorfos es la presencia de estados localizados, que configuran una densidad de estados (DOS) en la banda prohibida (“gap”).

Las mediciones de DOS en función de la energía en la banda prohibida de semiconductores amorfos o microcristalinos se realizan usualmente por medio de métodos como el Método de Fotocorriente Constante (CPM)^(1,2) o la Espectroscopía de Deflexión Fototérmica (PDS)⁽³⁾, que utilizan la dependencia existente entre la absorción óptica resuelta en energía y la DOS. Estos métodos permiten obtener espectros de densidad de estados ocupados para energías menores que la energía del nivel de Fermi, E_F .

Las interacciones entre el exceso de portadores libres inducidos por iluminación y los estados localizados presentes en el gap tienen una influencia relevante en los procesos de transporte en condiciones de iluminación, ya que determinan la densidad de portadores libres en el

semiconductor, y por tanto su fotoconductividad. Aprovechando estos efectos, bajo ciertas condiciones puede determinarse la DOS en el rango de energías entre E_F y la banda de conducción por técnicas de medición de propiedades de transporte en el dominio del tiempo, como es el caso de las mediciones de tiempo de vuelo (TOF)⁽⁴⁾.

Oheda⁽⁵⁾ demostró que es posible determinar la DOS a través de mediciones equivalentes en el dominio de las frecuencias a partir del retardo de fase entre excitación y fotoconductividad. Esta metodología denominada Método de la Fotocorriente Modulada (MPC), fue perfeccionada por Brüggemann⁽⁶⁾. Las aproximaciones usadas en estos métodos requieren mediciones en condiciones en las que el mecanismo predominante sea el de atrapamiento y liberación, lo que implica bajas intensidades de iluminación y frecuencias suficientemente altas comparadas con los coeficientes de emisión y captura electrónica.

En este trabajo se presenta una metodología para la determinación de la DOS a partir de mediciones realizadas en el régimen dominado por recombinación, lo que significa bajas frecuencias e intensidades relativamente altas. Mediante simulaciones basadas en un modelo de trampas monovalentes, que contemplan todas las transiciones entre estados localizados y estados extendidos, se obtienen los valores de amplitud de fotocorriente y retardo de fase para una dada DOS y bajo condiciones de iluminación propuestas. Los valores obtenidos permiten reconstruir la DOS, poniendo a prueba la metodología utilizada para su determinación.

Para verificar experimentalmente el método, se realizaron mediciones de MPC en películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) y silicio microcristalino hidrogenado ($\mu\text{-Si:H}$) utilizando para cada uno de estos materiales la metodología propuesta para obtener la DOS resuelta en energía.

II. EXPERIMENTO

Las muestras de a-Si:H y $\mu\text{-Si:H}$ fueron preparadas en un reactor de PECVD con acoplamiento capacitivo operado a una frecuencia de 50 MHz, cuyas características han sido descritas en un trabajo previo⁽⁷⁾. En el caso del a-Si:H se usó silano puro a 920 μBar , y una densidad de potencia de rf de 12 mW/cm^2 . En el caso del $\mu\text{-Si:H}$ se usó una mezcla del 6% de silano en hidrógeno, con una concentración de diborano de 75 ppm. (este microdopado es necesario para ubicar el nivel de Fermi, próximo al centro del "gap"), una presión de 600 μBar , y una densidad de potencia de 50 mW/cm^2 . Los espesores de ambas muestras fueron de ≈ 800 nm.

Usando técnicas fotolitográficas se definieron muestras de 0.4 mm de ancho con contactos de aluminio separados 0.25 mm. Este tamaño de la parte expuesta de la muestra es cubierto en forma completa por el haz del láser usado para las mediciones.

Las muestras se colocaron en un crióstato con una ventana óptica, conectado a un sistema de vacío. La figura 1 muestra un diagrama esquemático del equipo utilizado para las medidas de MPC.

Como fuente de luz se utilizó un láser de HeNe de 10 mW, modulando el 12.5 % de la intensidad mediante un modulador electro-óptico, excitado por un generador de señal (HP modelo 3325A).

La luz reflejada por un espejo se hizo incidir sobre la muestra, a la cual se le aplicó una tensión continua mediante una fuente estabilizada. El campo eléctrico aplicado entre los contactos de aluminio fue de $4 \times 10^5 \text{ Vm}^{-1}$. Los valores de la parte alterna de la fotocorriente y el retardo de fase fueron medidos mediante un amplificador sensible a la fase ("Lock-in" Stanford 830). La frecuencia de modulación fue controlada por un sistema de cómputo, que permitió adquirir los datos de frecuencia, amplitud de fotocorriente y retardo de fase.

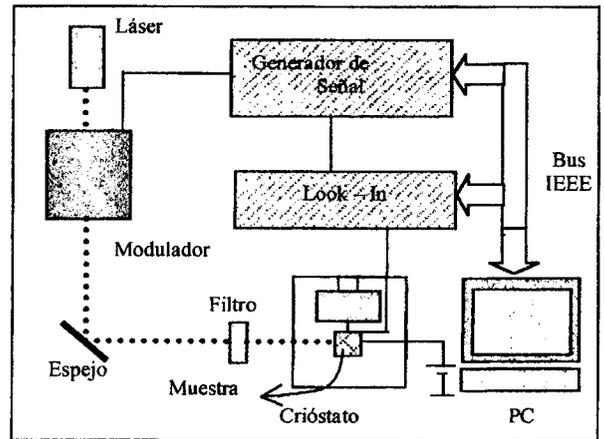


Fig 1. Diagrama esquemático del equipo utilizado para medidas de MPC.

Para las experiencias con baja intensidad se usó un filtro neutro de densidad óptica OD = 2. Las medidas de fotoconductividad media (dc) se obtuvieron a partir de medidas de corriente mediante un electrómetro Keithley modelo 617.

III. MODELO

La fotocorriente de un semiconductor iluminado depende de la densidad de portadores fotogenerados n y p a través de una función generación G, de la geometría de la muestra y de las movilidades de los portadores. Para una muestra en película delgada con dos contactos en configuración planar resulta:

$$I_{ph} = S \cdot e \cdot E \cdot (\mu_n n + \mu_p p) \quad (1)$$

Donde S es la sección transversal, "e" la carga electrónica, E el campo eléctrico, y $\mu_{n,p}$ las movilidades de electrones y huecos.

Para obtener la fotocorriente es preciso entonces encontrar las densidades de portadores n y p, que resultan del balance entre la generación de pares electrón-hueco y los procesos que ocurren en estados en el "gap". El modelo usado para la simulación se basa en la estadística de Shockley Read⁽⁸⁾ modificada por Simmons y Taylor⁽⁹⁾. Se considera la interacción de estados localizados con el exceso de portadores libres, a través de cuatro procesos. Dos de ellos, la captura de electrones n_d y la captura de huecos h_d , están gobernados por coeficientes de captura c_n y c_p respectivamente, independientes de la energía del estado correspondiente.

Resulta:

$$n_d = c_n n$$

$$p_d = c_p p$$

donde n y p son las densidades de portadores en exceso, $c_n = v \sigma_n$, $c_p = v \sigma_p$; σ_n y σ_p son secciones eficaces de

captura para electrones y huecos, y v es la velocidad térmica.

Los otros dos procesos son la emisión térmica de electrones y de huecos, representados por coeficientes e_n y e_p dependientes de la energía del estado. Aparte de estos procesos se debe considerar la función generación G . En la figura 2 se muestra un esquema de estos procesos.

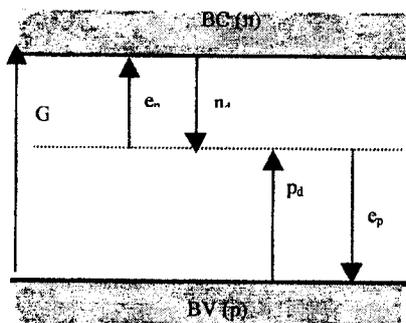


Fig 2. Procesos de interacción entre portadores libres (n, p) y estados de defecto. e_n y e_p son coeficientes de emisión térmica de electrones y huecos; n_d y p_d son coeficientes de captura de electrones y huecos respectivamente. G es la función generación.

La derivada de la función de ocupación electrónica está determinada por el balance de estos cuatro procesos, pesados por la ocupación electrónica. En el estado estacionario, la función de ocupación se puede calcular como:

$$f_{dc} = \frac{n_d + e_p}{(n_d + p_d + e_p + e_n)} \quad (2)$$

Por otro lado, la ecuación de continuidad permite escribir expresiones para las derivadas de las poblaciones n y p respecto del tiempo. En el estado estacionario, con una función de generación G_{dc} , se obtienen dos ecuaciones que contienen la función generación, la DOS ($N(E)$), la función de ocupación, las densidades de portadores libres, y los cuatro coeficientes mencionados (n_d, p_d, e_n, e_p).

$$0 = G_{dc} - \int_{E_v}^{E_c} n_d \times N(E) \times [1 - f_{dc}(E)] dE + \int_{E_v}^{E_c} e_n(E) \times N(E) \times f_{dc}(E) dE \quad (3)$$

$$0 = G_{dc} - \int_{E_v}^{E_c} p_d \times N(E) \times f_{dc}(E) dE + \int_{E_v}^{E_c} e_p(E) \times N(E) \times [1 - f_{dc}(E)] dE \quad (4)$$

Utilizando estas ecuaciones y la condición de neutralidad de carga:

$$0 = \int_{E_v}^{E_c} [N_A(E) \times f - N_D(E) \times [1 - f]] dE \quad (5)$$

donde N_A y N_D son las densidades de aceptores y donores respectivamente.

Resolviendo numéricamente estas ecuaciones se pueden obtener las densidades de portadores n y p para una función generación definida, y para una densidad de estados propuesta. Cuando se tiene una pequeña modulación de la intensidad de irradiación se obtiene una función generación también modulada, y por tanto unas densidades de portadores moduladas; lo que conduce a una fotoconductividad modulada.

Si se propone una dependencia armónica de la modulación de la función generación (G_{ac}), expresable en términos complejos:

$$G_{ac} = G_{ac,r} + jG_{ac,i} = G_{ac} \exp(j\omega t) \quad (6)$$

donde $G_{ac,r}, G_{ac,i}$ corresponden a la parte real e imaginaria de la función generación. Se obtienen, en la aproximación lineal, densidades de portadores también complejas:

Si los electrones son portadores mayoritarios:

$$n_{ac} = n_r + n_i = n \exp(j(\omega t - \phi)) \quad (7)$$

donde ϕ es un retardo de fase que proviene de la existencia de un tiempo de recombinación de electrones distinto de cero. De este modo, para el estado estacionario bajo condiciones de pequeña modulación se obtiene un conjunto de ecuaciones lineales de las que pueden despejarse las partes reales e imaginarias de las densidades de portadores (n_r, n_i, p_r, p_i).

Con estas densidades puede calcularse tanto el valor de la modulación de fotocorriente $I_{p_{ac}}$ como el retardo de fase ϕ :

$$\text{tg}(\phi) = \frac{\mu_n n_i + \mu_p p_i}{\mu_n n_r + \mu_p p_r} \quad (8)$$

$$|I_{p_{ac}}| = S \times e \times E \times [(\mu_n n_i + \mu_p p_i)^2 + (\mu_n n_r + \mu_p p_r)^2]^{1/2} \quad (9)$$

A partir de mediciones de retardo de fase en función de la frecuencia para altas intensidades se puede obtener una buena aproximación del tiempo de recombinación τ_R . Esto se deriva del hecho que de acuerdo con Oheda⁽⁵⁾, en el límite de bajas frecuencias, resulta:

$$\text{tg}(\phi) = \omega \tau \left[1 + \left(\frac{k_B T}{n_{dc}} \right) N(E_{fn}) \right] \quad (10)$$

donde τ es el tiempo de vida de portadores libres, K_B es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, n_{dc} es la componente continua de la concentración de electrones y E_{fn} es la energía del cuasi nivel de Fermi para electrones atrapados, que coincide con la energía para la cual $f(E)$ tiene un punto de inflexión. En la ecuación 10, $K_B T N(E_{fn})$

puede aproximarse por la densidad de electrones atrapados, y por tanto resulta $\text{tg}(\phi) \approx \omega\tau_{Rn}$.

De este modo, a partir de la pendiente de la gráfica $\text{tg}(\phi)$ vs. ω se obtiene en forma aproximada el tiempo de recombinación de electrones.

Por otro lado, se obtiene:

$$\tau_{Rn} = \frac{n+n_t}{G_{dc}} \approx \frac{\int_{E_d}^{E_c} f_{dc} \times N(E) dE}{G_{dc}} \quad (11)$$

donde n_t es la densidad de electrones atrapados, que resulta mucho mayor que n , y E_d es una energía de demarcación que puede aproximarse por la energía del cuasi nivel de Fermi de electrones libres E_{fn} .

A partir de la simulación de un experimento de MPC con G_{dc} grande y usando el límite de bajas frecuencias (a fin de trabajar en el régimen dominado por recombinación), se obtuvieron los tiempos de recombinación y las funciones de ocupación f_{dc} en función de la temperatura.

Para esto se usó la aproximación $\text{tg}(\phi) \approx \omega\tau_{Rn}$.

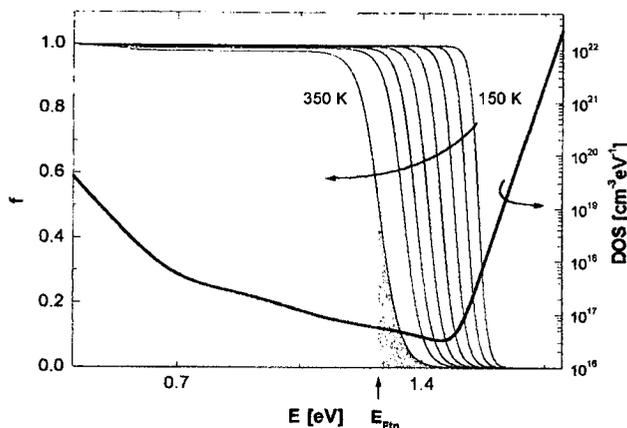


Fig 3. Densidad de estados propuesta y funciones de ocupación estacionarias para diferentes temperaturas.

En la figura 3 se muestran las funciones de ocupación f_{dc} para diferentes temperaturas, en las condiciones de la simulación junto con la densidad de estados propuesta. Se puede observar que la función de ocupación tiene siempre una variación abrupta, lo que hace que la contribución significativa a la integral de la Ec. 11 se extienda a la zona sombreada, es decir solo a valores de energía cercanos a E_{fn} .

Se puede observar además, que las f_{dc} tienen valores máximos próximos a 1 para un amplio rango de temperaturas. A partir de los resultados mostrados puede verse que estas funciones se aproximan muy bien a sigmoidales centradas en E_{fn} , de ancho $K_B T$. Por tanto el área sombreada en las figura es, para cada curva: $K_B T \ln(2)$, y su contribución resulta significativa en un entorno de ancho $4 K_B T \ln(2) = \Delta E$.

En una aproximación de orden cero, en la Ec 11, $N(E)$ puede considerarse constante en este entorno, por lo que resulta:

$$\tau_{Rn} = \frac{n+n_t}{G_{dc}} \approx \frac{N(E_p) \times \int_{E_{fn}}^{E_c} f_{dc} dE}{G_{dc}} = \frac{N(E_p) \times K_B T \times \ln(2)}{G_{dc}} \quad (12)$$

donde E_p es una energía de prueba $E_p = (E_{fn} + K_B T \ln(2))$.

De esta forma puede evaluarse la densidad de estados en función de la energía como:

$$N(E_p) = \frac{\tau_{Rn} \times G_{dc}}{K_B T \times \ln(2)} \quad (13)$$

La energía E_{fn} puede aproximarse como la energía del cuasi nivel de Fermi para electrones libres, que se obtiene a partir de la fotoconductividad como:

$$E_{fn} \approx E_c + K_B T \times \ln\left(\frac{\sigma_{ph}}{e \cdot \mu_n \cdot k_B T \cdot N(E_c)}\right) \quad (14)$$

donde σ_{ph} es la fotoconductividad.

En el régimen de atrapamiento (correspondiente a bajas intensidades y altas frecuencias), las expresiones correspondientes de acuerdo a la aproximación de Bruggemann son:

$$N(E_p) = \frac{2N(E_c)}{v_n \pi} \times \left[\frac{S \cdot e \cdot \mu_n \cdot E \cdot G_{ac} \cdot \text{sen}(\phi)}{I_{ac}} \right] \quad (13')$$

$$E_p = E_c - K_B T \left[\ln \frac{v_n}{I_{ac}} \right] \quad (14')$$

donde v_n es la frecuencia de intento de escape para electrones.

En la figura 4 se muestran la densidad de estados de partida junto con la reconstrucción obtenida usando el método de Bruggemann⁽⁶⁾. Las simulaciones se realizaron en condiciones de baja intensidad y para una frecuencia de excitación $\omega = 30788 \text{ s}^{-1}$, suficientemente alta como para garantizar el régimen de atrapamiento-liberación. Variando la temperatura se obtuvieron distintos valores de energía de prueba, de acuerdo con la expresión de la ecuación 14'

Se presenta además la reconstrucción de la DOS usando la Ec. 13, a partir de datos de la simulación con alta intensidad, que garantizan el régimen dominado por recombinación. En este caso la energía de prueba se obtiene a través de la ecuación 14.

Como se observa, ambos procedimientos reproducen razonablemente bien la densidad de estados propuesta.

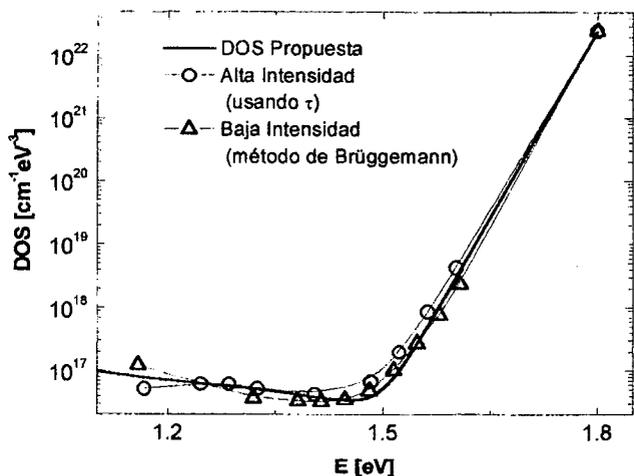


Fig 4. Densidad de estados propuesta para las simulaciones y reconstrucciones con el método de Brüggemann (Ecs 13' y 14') y el desarrollado en este trabajo (Ecs. 13 y 14)

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la figura 5 se muestran los resultados obtenidos por los dos métodos para una muestra de a-Si:H. Es importante destacar que el método de Brüggemann requiere el conocimiento de la frecuencia de intento de escape, que no es fácilmente estimable a partir del experimento, mientras que el método propuesto en el presente trabajo no requiere de parámetros no conocidos.

El valor de la frecuencia de intento de escape fue supuesto como 10^{12} Hz, el cual constituye un valor razonable para el caso del a-Si:H.

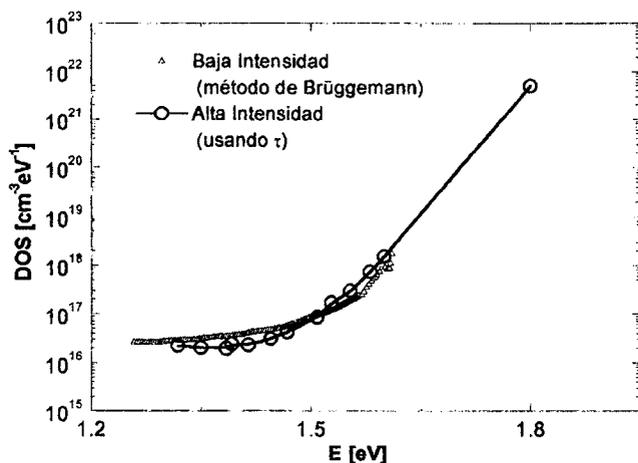


Fig 5. Densidad de estados obtenida experimentalmente para una muestra de a-Si:H por los dos métodos.

En la figura 6 se observa la densidad de estados medida para una muestra compensada de silicio microcristalino, usando el método propuesto en este trabajo. Las curvas superior e inferior se trazaron debido a la ambigüedad que existe en la determinación de los tiempos de recombinación, ya que a bajas frecuencias, este material no presenta una dependencia de la $\text{tg}(\phi)$ con

ω aproximable por una sola recta. Este hecho indica que el transporte en este material tiene un comportamiento diferente del a-Si:H y debe ser estudiado.

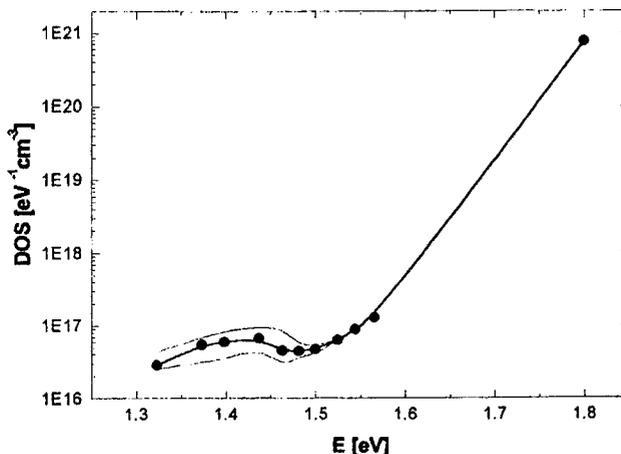


Fig 6. densidad de estados obtenida experimentalmente para una muestra de $\mu\text{c-Si:H}$, utilizando el método propuesto en este trabajo (Ecs 13 y 14).

V. CONCLUSIONES

A partir de un modelo que contempla los procesos de interacción entre portadores fotogenerados y estados localizados en el "gap" de un semiconductor, se ha mostrado que pueden obtenerse espectros de DOS resueltos en energía. El método propuesto se basa en mediciones de modulación de fotocorriente bajo alta intensidad de radiación, (condiciones gobernadas por procesos de recombinación de portadores), con base en las mediciones de tiempos de recombinación.

Se implementó con esta base un espectrómetro MPC con el que se obtuvieron resultados para muestras de silicio amorfo hidrogenado y silicio microcristalino hidrogenado. Los resultados obtenidos por este medio resultan similares a los obtenidos en condiciones gobernadas por atrapamiento electrónico, usando aproximaciones desarrolladas por otro autor.

Se encuentra que el método desarrollado en este trabajo tiene la ventaja de no requerir el conocimiento de secciones eficaces de captura o frecuencias de intento de escape. Por otro lado, las condiciones de iluminación requeridas (mayor intensidad) permiten medir en condiciones de mejor relación señal ruido. Un aspecto negativo, es el hecho que, por necesitar el uso de altas intensidades no es posible usar este método en estudios de degradación para efectos fotoinducidos.

El método puede usarse en materiales intrínsecos, compensados, o ligeramente dopados, para los que valen las aproximaciones realizadas.

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

- ¹ M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, y A. Triska. *Solid State Comm.* **39**, 1199 (1981)
- ² J.A. Schmidt, R.Arce, R.H.Buitrago, y R.R. Koropecski. *Phys Rev. B* **55**, 9621 (1997)
- ³ W.B Jackson, N.M Amer. *Phys. Rev. B* **25**, 5559 (1982)
- ⁴ T. Tiedje, en "Semiconductors and semimetals", Ed. por J. Pankove, (Academic, NY, 1984) vol 21 C. Pp 207.
- ⁵ H. Oheda, *J. Appl. Phys.*, **52**, 6693 (1981)
- ⁶ R. Brüggemann, C. Main, J. Berkin, and S. Reynolds, *Philos. Mag.* **B 62**, 29 (1990)
- ⁷ R.H. Buitrago et al., *Avan. Energ. Renv.*, 2 (2), (1998).
- ⁸ W. Shockley, and W.T. Read, *Phys Rev.* **87**, 835 (1952)
- ⁹ J.G. Simmons, and G.W. Taylor, *Phys Rev. B* **4**, 502 (1971).