

ANÁLISIS DEL MÉTODO DE TSC PARA LA OBTENCIÓN DE LA DOS EN MATERIALES SEMICONDUCTORES

A. Dussan

Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá

Resumen

En este trabajo, se presenta un estudio detallado del método de la conductividad térmicamente estimulada (TSC) para la obtención de la densidad de estados (DOS) a partir de mediciones experimentales. Se obtiene la DOS en muestras de silicio microcristalino dopadas con Boro [$\mu\text{c-Si:H (B)}$] y se compara con los resultados obtenidos a partir de métodos de fotoconductividad modulada. Para explicar la discrepancia entre la DOS obtenida por TSC y la obtenida por los otros métodos, se muestra a partir de simulaciones que la DOS es muy sensible al error experimental introducido en el cálculo del producto $\mu_n\tau_n$ (movilidad del electrón \times tiempo de vida del electrón).

Palabras claves: Semiconductores, películas delgadas, DOS.

Abstract

In this work, a detailed study of thermally stimulated conductivity technique (TSC) is presented. Density of states (DOS) was obtained from the experimental measurements on boron-doped microcrystalline silicon samples [$\mu\text{c-Si:H (B)}$] and compared with results obtained by the modulated photoconductivity methods. To explain the poor agreement between the DOS obtained from the TSC and the other methods, it is shown by means of numerical simulations that the DOS is very sensitive to experimental errors introduced in the calculation of the $\mu_n\tau_n$ product (mobility of electron \times lifetime of the electron).

Keywords: Semiconductors, Thin Films, DOS.

A. Dussan: e-mail: adussanc@unal.edu.co

1. Introducción

La conductividad estimulada térmicamente (TSC) en combinación con medidas de fotoconductividad, proporciona información directa acerca de la distribución energética de estados en la mitad superior del “gap”, es decir en la región comprendida entre el nivel de Fermi y el borde de banda de conducción. En el caso de un material tipo-p, donde los huecos son los portadores mayoritarios la descripción es similar, pero válida para la región comprendida entre la mitad del “gap” y el borde de banda de valencia. El método TSC ha sido ampliamente aplicado a materiales semiconductores con diversas aplicaciones, como es el caso del a-Si:H[1,2,3], cristales de InS[4] (sulfuro de indio) o compuestos de CuInSe[5,6] (cobre-indio-selenio); sin embargo, han surgido dudas acerca de los procesos involucrados que dan origen a la TSC[7], a la vez que, simulaciones recientes han generado diversos cuestionamientos sobre la posibilidad de correlacionar la curva de TSC con la DOS[8]. El grupo de Smail[9] y colaboradores resolvieron el conjunto completo de ecuaciones diferenciales, teniendo en cuenta todas las transiciones relevantes tanto para electrones como para huecos. Sin embargo estos autores restringieron su análisis a estados de defecto con una distribución tipo delta de Dirac y concluyeron, mediante simulaciones numéricas, que no es posible correlacionar de forma simple la TSC con la estructura de la DOS.

Por otro lado, en un trabajo posterior [10] se presenta resueltas por primera vez, en forma completa, el conjunto de ecuaciones diferenciales correspondiente a una densidad de estados realista y mediante simulaciones del espectro de TSC, se muestra que contrariamente a lo informado por otros autores, el método TSC proporciona un procedimiento simple y preciso para obtener la DOS por encima de la mitad del gap del a-Si:H intrínseco. El método de TSC se basa principalmente en la relajación térmica de trampas (estados en el gap) previamente llenas en una situación de no equilibrio a baja temperatura, a medida que la temperatura aumenta. Los portadores emitidos térmicamente hacia las bandas contribuyen a una corriente, relacionada con la densidad de estados en el gap para una energía dependiente de la temperatura. En este trabajo se presenta

un estudio detallado de la teoría del método de TSC y la obtención de la DOS en muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ dopadas con Boro. Con base en simulaciones numéricas de experimentos de TSC y fotoconductividad de estado estacionario, presentadas en trabajos anteriores, se muestra que la DOS es sensible al error experimental introducido en el cálculo del producto $\mu_n\tau_n$ (movilidad del electrón \times tiempo de vida del electrón).

2. Descripción del Método de TSC

Para realizar las mediciones de TSC, la muestra a la que se le han depositado previamente electrodos, se calienta a una temperatura inferior a la temperatura de deposición y luego se enfría, en la condición de a oscuras, hasta alcanzar una temperatura inicial T_0 . Para esta temperatura T_0 se supone que todas las trampas de electrones en la mitad superior del “gap” se encuentran vacías. En la Fig. 1(a) se muestra esquemáticamente la función de ocupación $f(E)$ correspondiente a esta etapa experimental. Posteriormente la

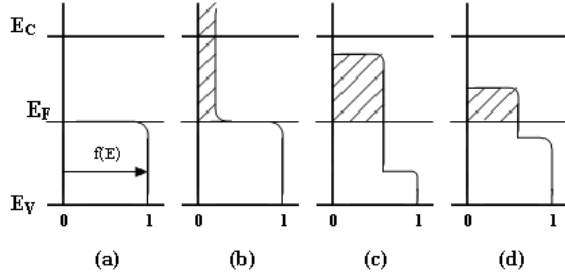


FIGURA 1. Representación esquemática de la función de ocupación para las distintas etapas en una medida de TSC. (a) equilibrio a baja temperatura, (b) inmediatamente después de la muestra fue iluminada y se encuentra en condición de a oscuras, (c) posterior a un tiempo de relajación t_0 y (d) durante el calentamiento.

muestra es iluminada para poblar las trampas (estados del “gap” con energías por encima del nivel de Fermi). La intensidad de la iluminación y el tiempo de iluminación se eligen de modo que todos los estados entre un cierto nivel de energía (cuasi-nivel de Fermi) para electrones atrapados y el nivel de Fermi se suponen todos

lentos. La función de ocupación inmediatamente después de la iluminación se muestra en la Fig. 1(b). Después de un tiempo t_0 la muestra alcanza un estado de cuasi-equilibrio, caracterizados por los dos cuasi-niveles de Fermi localizados cerca de los bordes de banda (Fig. 1(c)). Por último, se aplica un voltaje V y a medida que la muestra es calentada a una velocidad constante, se mide la corriente debida a los electrones que son emitidos desde las trampas a la banda de conducción. Los cuasi-niveles de Fermi se mueven hacia el centro del “gap” a medida que aumenta la temperatura (Fig. 1(d)).

El cambio en la función de ocupación, $f(\varepsilon, T)$, debido al incremento en la densidad de electrones, n , es dado por:

$$\left. \frac{dn}{dt} \right|_{TSC} = - \int \frac{df(\varepsilon, T)}{dt} g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1)$$

donde $g(\varepsilon)$ representa en este caso la densidad de estados localizados (DOS). Combinando la dependencia lineal de la temperatura con el tiempo, $T = T_0 + \beta t$ (T_0 es la temperatura más baja a la cual se inicia el experimento de TSC, β es la velocidad de calentamiento y t es el tiempo) y la tasa de emisión de electrones, $e_n(\varepsilon, T)$, encontramos:

$$\frac{df(\varepsilon, T)}{dt} = \beta \frac{df(\varepsilon, T)}{dT} = -e_n(\varepsilon, T) f(\varepsilon, T) \quad (2)$$

Integrando sobre la temperatura la Ec. (1) sustituyendo para la función de ocupación, $f(\varepsilon, T)$, se encuentra:

$$\frac{df(\varepsilon, T)}{dt} = -f(\varepsilon, T_0) e_n(\varepsilon, T) \exp \left(-\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T e_n(\varepsilon, T) dT \right) \quad (3)$$

La función $df(\varepsilon, T)/dt$, que tiene un pico muy agudo para una cierta energía ε_m , representa el nivel de energía para la cual la tasa de emisión de electrones es máxima. Para diferentes valores de temperatura se observa un corrimiento de ε_m , que se puede aproximar mediante la siguiente expresión [11]:

$$\varepsilon_m(T) = -0,967 kT \ln \left(52 \frac{\nu_{effect}}{\beta} \right) + 0,017 \quad (4)$$

donde k es la constante de Boltzman dada en [eV K⁻¹], T la temperatura absoluta en [K], ν_{efect} la frecuencia de intento de escape en [s⁻¹] y β la velocidad de calentamiento en [K s⁻¹]. Si se tienen en cuenta tanto los procesos de captura y emisión de electrones, como el incremento en la densidad de electrones debido a la TSC (Ec. 1) se puede describir la conductividad estimulada térmicamente (σ_{TSC}), como un corrimiento de ε_m con la temperatura mediante la expresión [11]:

$$\sigma_{TSC} = ef(\varepsilon_m, T_0) \mu\tau(T) g(\varepsilon_m) \frac{d|\varepsilon_m|}{dt} \quad (5)$$

donde “ e ” es la carga electrónica y $f(\varepsilon_m, T_0)$ representa la probabilidad de ocupación inicial para la energía ε_m y por lo general, ésta se toma igual a la unidad.

El valor para ν_{efect} , que aparece en al Ec. (4), ha sido discutido por muchos autores [12,13,14]. Este valor se calcula bajo el supuesto de que para la temperatura en la cual la TSC y la conductividad a oscuras son iguales (temperatura de Fermi, T_F), ε_m ha alcanzado la energía de Fermi. Esto es $\varepsilon_m(T_F) = \varepsilon_a$. El valor de la T_F que depende de las propiedades de la muestra, puede ser determinado a partir del conjunto de medidas experimentales entre la conductividad a oscuras y la TSC, en función de la temperatura. En la Fig. 2 se presenta las medidas correspondientes a la conductividad a oscuras y la TSC en una muestra típica de silicio amorfo hidrogenado. En ella se indica con una flecha el valor de T_F , el cual se encuentra generalmente, para el caso del a-Si:H, al rededor de la temperatura ambiente[15].

Para calcular la densidad de estados, $g(\varepsilon)$, a partir de la Ec. (5), es necesario encontrar la σ_{TSC} , la cual se obtiene de la sustracción entre la conductividad a oscuras y la TSC. La curva σ_{TSC} (Fig. 2(b)), está siempre caracterizada por la presencia de un pico TSC a altas temperaturas y otro para la región de bajas temperaturas. La posición de estos dos picos depende las propiedades de la muestra y de los parámetros experimentales usados en la medición (como por ejemplo el campo eléctrico y la velocidad de calentamiento). El pico en la región de altas temperaturas aparece debido a que los estados inicialmente ocupados se han desocupado cuando la ε_m alcanza el

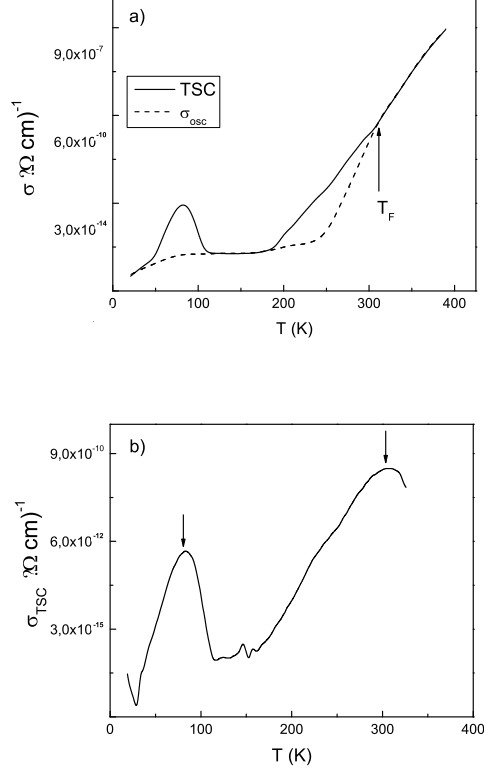


FIGURA 2. (a) Conductividad a oscuras (línea continua) y conductividad estimulada térmicamente (línea a trazos) en función de la temperatura, y (b) Diferencia entre la conductividad a oscuras y la TSC para una muestra de silicio amorfo hidrogenado.

nivel de Fermi. En este caso el transporte es balanceado por procesos de emisión, atrapamiento y recombinación de electrones. Por otro lado, el pico correspondiente a bajas temperaturas es también determinado por el vaciamiento de estados localizados.

Para determinar el producto $\mu\tau$ que aparece en la Ec. (5), se ajusta la intensidad de la luz para cada temperatura, tal que el valor de fotoconductividad coincida con el de TSC a esa misma temperatura, esto es: $\sigma_{ph}(T) = \sigma_{TSC}(T)$. De acuerdo con esto, podemos suponer que la $f(\varepsilon, T)$ y las características de transporte son similares en ambos casos: fotoconductividad y TSC. Este método

se conoce con el nombre de método de la fotoconductividad ajustada a la conductividad estimulada térmicamente (Photoconductivity Matching Termally Stimulated Conductivity, PMTSC)[1]. Posteriormente, el producto $\mu\tau$ se determina usando la ecuación de la fotoconductividad dada por:

$$\sigma_{ph} = e\mu\tau G \quad (6)$$

donde G es la tasa de generación de portadores foto-excitados. Reemplazando los valores correspondientes de la ν_{effect} , el producto $\mu\tau$, y la relación $d\varepsilon_m/dt$, en la Ec. (5), podemos calcular la densidad de estados (DOS) a partir del experimento de TSC.

3. Experimental

Las muestras fueron preparadas en un reactor de PECVD con acoplamiento capacitivo operado a una frecuencia de 50MHz, cuyas características fueron descritas en un trabajo anterior [16]. Se empleó vidrio Corning 7059 como sustrato a una temperatura de 160 °C. Se usó una mezcla de 94% de hidrógeno-6% de silano con un flujo total de 20 sccm. La concentración de B₂H₆ en fase gaseosa fue variada entre 0 y 100ppm relativa al flujo de silano. La presión de base, previa a la deposición, fue menor a 1×10^{-6} Torr. Durante la deposición la presión se mantuvo constante en 4.5×10^{-1} Torr. La densidad de potencia fue de 50 mW/cm².

Para las medidas de conductividad (σ) se depositaron contactos de aluminio interdigitados usando técnicas fotolitográficas, separados 0.01 cm y de longitud total 25 cm. La corriente se midió con un electrómetro Keithley 617 conectado a una computadora. La temperatura inicial de las muestras en las mediciones de σ fue de alrededor de 120 K. Para las medidas de la conductividad térmicamente estimulada (σ_{TSC}) las muestras fueron iluminadas con un láser de He-Ne de 10 mW durante un tiempo de 10 minutos. Luego de un tiempo de espera equivalente al tiempo de iluminación, se aplicó un campo eléctrico de 1×10^3 V cm⁻¹ y se midió la corriente térmicamente estimulada mientras se calentaba la muestra a oscuras a una velocidad constante de 1.5 K/min. Las mediciones

se realizaron en el rango de temperaturas entre 100 y 423 K, las cuales fueron controladas por un programa de cómputo.

Las mediciones correspondientes al producto $\mu\tau$ fueron realizadas posteriormente a la medición de TSC y luego de que las muestras tomaran la condición de estado inicial. El producto $\mu\tau$ se evaluó usando el método de la fotoconductividad ajustada a la conductividad térmicamente estimulada (PMTSC).

4. Resultados y Discusión

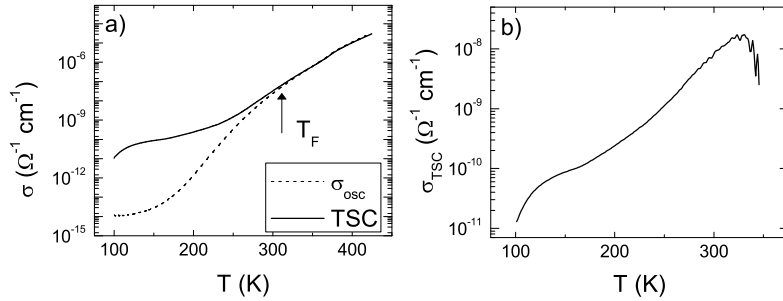


FIGURA 3. Mediciones experimentales a partir del método TSC para una muestra de μc -Si:H dopada con 25 ppm de B_2H_6 . (a) TSC y conductividad a oscuras medidas en función de la temperatura. La Temperatura de Fermi se indica con una flecha. (b) σ_{TSC} obtenida a partir de la diferencia entre la TSC y la conductividad a oscuras mostrada en (a).

En la figura 3(a), se presenta la curva de la conductividad a oscuras (σ_{osc} , línea a trazos) obtenida para la muestra de μc -Si:H dopada con 25 ppm de B_2H_6 , junto con la medición de la conductividad realizada luego de que la muestra fue expuesta a la luz y dejada a oscuras por el mismo tiempo (TSC, línea continua). Se puede observar que para $T = 72^\circ C$ (esto es, alrededor de 345 K) las curvas de TSC y σ_{osc} se unen y presentan el mismo comportamiento en el rango de mayores temperaturas. Esto se debe a que, por encima de esa temperatura (llamada temperatura de Fermi, T_F) toda la carga atrapada ya fue liberada.

La σ_{TSC} se obtiene a partir de la resta entre la TSC y la conductividad a oscuras. El pico para la región de altas temperaturas

presente en nuestro material (ver figura 3(b)) aparece debido a la liberación de carga atrapada. Esto es congruente con lo arriba expuesto en la teoría.

En la figura 4 se presenta el espectro de la DOS obtenida a partir del método TSC para las muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ dopadas con 25 ppm. La DOS que se presenta en esta figura para la muestra de 25 ppm se obtiene a partir de las curvas mostradas en la Fig. 3 y la Ec. (5). A manera de comparación se presentan los espectros de la DOS obtenidos por los métodos MPC y RRMPC para ambos casos.

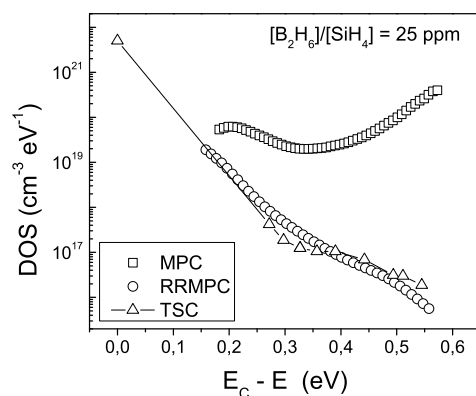


FIGURA 4. DOS obtenida a partir del método de TSC (cuadros) para muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ dopadas con 25 ppm. A manera de comparación se presenta la DOS obtenida por los métodos MPC (círculos) y RRMPC (triángulos) para cada muestra.

En la figura 4 se puede observar claramente que la DOS obtenida por el método TSC es significativamente mayor a las DOS encontrada a partir de los métodos de MPC y RRMPC, donde las DOS presentan un buen acuerdo entre sí. Se puede observar que para la muestra con concentración de B_2H_6 de 25 ppm, la DOS toma valores superiores $10^{19}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ en todo el rango de energías donde fue posible hacer la medición, incrementando su valor paulatinamente a $4 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ para una energía $\sim 0.55\text{eV}$ a partir del borde de banda de conducción; mientras que para el caso de la muestra dopada con una concentración de B_2H_6 de 50 ppm, la

DOS obtenida por TSC toma valores de $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ para $E_C - E \sim 0.37 \text{ eV}$. Teniendo en cuenta estos valores y observando comparativamente las DOS mostradas en la figura 4, se puede apreciar que la DOS obtenida por el método TSC introduce una falsa idea acerca de la distribución de estados defectos en el gap del material y por lo tanto un concepto erróneo sobre su calidad para aplicaciones tecnológicas.

Con el fin de analizar más en detalle el origen de la discrepancia para la DOS de las muestras microcristalinas, se estudió la influencia que tiene en los resultados finales un pequeño error en la determinación del producto $\mu\tau$. Para ello se utilizaron las simulaciones numéricas del experimento de TSC presentadas por Schmidt et al. [10], en las que se resuelven las ecuaciones diferenciales que gobiernan la evolución de la carga libre y atrapada en función del tiempo. Se introdujo para ello una DOS representativa del $\mu\text{c-Si:H}$, y después de resolver las ecuaciones que gobiernan el experimento, se utilizó la Eq. (5) para reconstruir la DOS inicial (Fig. 5). Puede apreciarse que, conociendo los valores correctos del producto $\mu\tau$, se reproduce con gran precisión la DOS original.

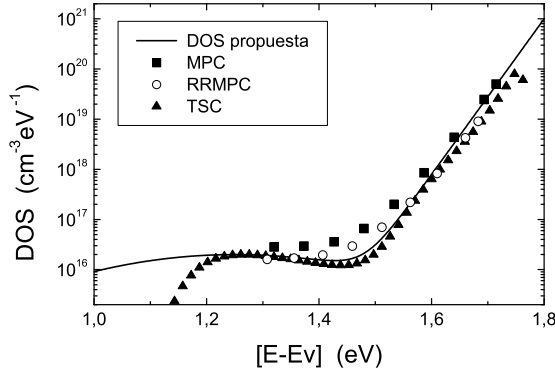


FIGURA 5. Comparación entre las reconstrucciones de la DOS propuesta, obtenidas a partir de los experimentos simulados de TSC y de fotoconductividad modulada tanto en el régimen de atrapamiento (MPC) como en el régimen de recombinación (RRMPC).

Teniendo en cuenta la imprecisión en la obtención del parámetro

$\mu\tau$, se realizaron simulaciones del experimento de TSC introduciendo aleatoriamente una dispersión del 10 % en el rango de medición $T > 150\text{K}$. Posteriormente los datos obtenidos fueron ajustados por un polinomio de tercer orden, y este polinomio fue usado para reconstruir la DOS a partir de la ecuación (1). De manera similar se realizaron variaciones en $\mu\tau$ del 20 % y el 30 % para el rango de temperaturas mayores a 150 K [10]. Se encontró que la DOS obtenida a partir del experimento de TSC es muy sensible al error experimental introducido durante la medición del producto $\mu\tau$, lo cual trae como consecuencia una falsa información de la DOS presente en el material.

5. Conclusiones

En este trabajo se ha presentado un estudio de la DOS obtenida a través de la aplicación del método TSC a películas delgadas de $\mu\text{c-Si:H}$ dopadas con Boro. Se presenta un análisis detallado de las implicaciones del método en las mediciones experimentales realizado a muestras semiconductoras. Es importante resaltar que el método TSC se aplicó aquí por primera vez a muestras de $\mu\text{c-Si:H}$ para calcular la densidad de estados de defecto en la banda de energía prohibida del material. Basados en simulaciones del experimento de TSC se muestra que la DOS es muy sensible al error experimental introducido en el cálculo del producto $\mu_n\tau_n$.

6. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado parcialmente con fondos de la ANPCyT (PICT 12-06950). Especial agradecimiento al grupo de Materiales Semiconductores del INTEC-Argentina.

Referencias

- [1] M. Zhu, M. B. Von Der Linden, J. Bezemer, R. E. I. Schropp, W. F. Van Der Weg, *J. Non-Cryst. Solids* 137-138 (1991) 355.
- [2] G. Landweer, J. Bezemer, *Amorphous Silicon and Related Materials*, editado por Hellmut Fritzsche (World Scientific Publishing Company, 1988) pp.525.
- [3] S. D. Baranovskii, M. Zhu, T. Faber, G. Hensel, P. Thomas, M. B. Von Der Linden, W. F. Van Der Weg, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 16226.
- [4] N. M. Gasanly, A. Aydinli, N. S. Yuksek, *Materials Res. Bulletin* 38 (2003) 699.
- [5] G. Aranguren, E. Hernández, A. López, C. A. Durante Rincón, M. León, *Materials Lett.* 4707 (2003)
- [6] E. Hernández, L. Durán, C. A. Durante Rincón, G. Aranguren, C. Guerrero, J. Naranjo, *Cryst. Res. Technol.* 37 (2002) 1227.
- [7] J-H. Zhou, S. R. Elliot, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 9792.
- [8] T. Smail, M. Aoucher, T. Mohammed-Brahim, *J. Non-Cryst. Solids* 266-269 (2000) 376.
- [9] T. Smail, M. Aoucher, T. Mohammed-Brahim, *J. Non-Cryst. Solids* 266-269 (2000) 376
- [10] J.A. Schmidt, R. R. Koropecski, R. Arce, A. Dussan, and R. H Buitrago, *Journal of Non-Crystalline Solids* 338-340 (2004) 322-325
- [11] . Landweer, J. Bezemer, *Amorphous Silicon and Related Materials*, editado por Hellmut Fritzsche (World Scientific Publishing Company, 1988) pp.525.
- [12] D. S: Misra, A. Kumar, S. C. Agarwal, *Phys. Rev. B* 31, (1985) 1047.

-
- [13] F. Valentin, F. Vaillant, A. Deneuve, J. Non-Cryst. Solids 97-98 (1987) 583.
 - [14] Ö. Öktü, S. Usula, G. J. Adriaenssens, H. Tolunay, A. Eray, Proc. Of the Int. Society for Optical Engineering (SPIE), 1361 (1990) 812.
 - [15] M. Von Der Linden, Tesis Doctorado, "Electronic Defects in Amorphous Silicon Materials and Devices" 1994.
 - [16] S. B. Concari, R. H. Buitrago, M. T. Gutierrez, and J. J. Gandia, J. Appl. Phys. 94, 2417 (2003).