

Sobre la Validez del Método de Fotoconductividad Modulada en el Régimen de Recombinación para el Cálculo de Densidad de Estados de Defecto en Semiconductores

A. Dussan*, J. A. Schmidt**, R. D. Arce**, R. R. Koropecski** y R. H. Buitrago**

*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

En este trabajo, se estudian los resultados de experimentos de modulación de fotocorriente en muestras semiconductoras amorfas y microcristalinas realizados en el régimen gobernado por recombinación. La influencia de la intensidad de luz empleada se analiza tanto experimentalmente como a través de simulaciones. Los resultados de experimentos de modulación de fotocorriente realizados en el régimen gobernado por recombinación (RRMPC) se simulan a través de un programa de cálculo que tiene en cuenta todas las transiciones térmicas y ópticas, empleando un amplio rango de distribuciones de densidades de estado. La DOS se reconstruye en cada caso a partir de los resultados obtenidos por simulación, usando el método de RRMPC. Los resultados obtenidos usando diferentes intensidades de luz conducen a la definición empírica de un parámetro indicador, que permite evaluar la validez de las hipótesis del método RRMPC para un experimento particular. Se presentan como ejemplos medidas para muestras de silicio microcristalino y silicio amorfo hidrogenado.

In this work, we study the modulated photocurrent arising from experiments performed in the recombination regime on amorphous and microcrystalline semiconductor samples. The influence of the illumination intensity on the results obtained from the recombination-regime modulated photocurrent (RRMPC) technique is studied both from measurements and computer simulations. By using a wide range of DOS distributions and a computer code that takes into account all thermal and optical transitions involving gap states, modulated photoconductivity experimental data are simulated. The DOS is then reconstructed from the simulated data by using the RRMPC method. Simulations performed under different light intensities led to the empiric definition of an indicator parameter which allows us to evaluate the validity of the hypotheses of the RRMPC method for a particular experiment. Measurements for microcrystalline and amorphous hydrogenated silicon samples are presented as examples.

I. INTRODUCCION

El desarrollo de materiales en película delgada para aplicaciones fotovoltaicas requiere de técnicas de caracterización confiables para el estudio de propiedades de transporte. El método de fotoconductividad modulada (MPC) ha sido usado para determinar la densidad de estados (DOS) en la banda prohibida (gap) de semiconductores amorfos, microcristalinos y cuasi-cristalinos.

En experimentos de MPC se polarizan dos electrodos planos depositados sobre la muestra semiconductor, irradiando el espacio entre electrodos con fotones de energía mayor que el gap para crear pares electrón-hueco. Un flujo continuo de fotones Φ_{dc} se superpone con una componente alterna más pequeña Φ_{ac} . La amplitud de la fotocorriente I_{ac} y el retardo de fase φ referido a la componente Φ_{ac} de la excitación se miden para diferentes frecuencias y temperaturas. Bajo ciertas aproximaciones, puede demostrarse que si las frecuencias empleadas en el experimento son suficientemente altas, es posible deducir la forma de una parte de la DOS dentro del gap¹.

A través de mediciones en el dominio de las frecuencias, Oheda² presentó un método iterativo para determinar la DOS utilizando el retardo de fase entre excitación y fotoconductividad. Esta metodología fue perfeccionada por Bruggermann et al¹, quienes propusieron determinar la DOS a partir de los valores de φ e I_{ac} . Posteriormente Longeud y Kleider³ introdujeron estados anfotéricos y efectos de correlación mejorando el método propuesto por Bruggermann. En realidad el experimento es sensible a la relación cN/μ , donde c es el coeficiente de captura, N la densidad de estados y μ la movilidad de portadores, de modo que sólo se puede determinar la DOS si se conocen los valores de c y μ . Estos valores no son bien conocidos, para el μ -Si:H y el pm-Si:H (silicio microcristalino y silicio polimórfico hidrogenado, respectivamente) y pueden ser completamente diferentes a los reportados para el a-Si:H.

Recientemente, se propuso un camino diferente para evaluar la DOS a partir de experimentos de MPC, trabajando en el rango de bajas en lugar de altas frecuencias⁴. Este método, denominado fotoconductividad

modulada en el régimen de recombinación (RRMPC), proporciona la DOS para una energía de prueba que puede ser modificada cambiando la temperatura o el nivel de iluminación. Sin embargo, la validez de la aplicación del RRMPC debe ser cuidadosamente evaluada debido a la fuerte aproximación que se hace en el modelo sobre el cual está basado el método.

En este trabajo, se utilizan simulaciones que emplean un modelo de trampas monovalentes para realizar un estudio detallado y sistemático sobre el efecto de la intensidad de radiación en resultados obtenidos por el método RRMPC. El análisis conduce a la definición empírica de un indicador numérico para evaluar la validez de los resultados obtenidos. Este indicador está relacionado con la DOS obtenida bajo diferentes condiciones de iluminación.

II. SIMULACIÓN

La función generación usada en experimentos de MPC consiste en la superposición de un valor constante G_{dc} y una contribución alterna G_{ac} . A fin de simular estos experimentos, se usaron diferentes distribuciones de DOS y un programa que calcula las densidades de electrones (n_{dc}) y huecos (p_{dc}) para una determinada función generación G_{dc} y una temperatura dada. Se supone un único tipo de estados monovalentes, caracterizados a través de una frecuencia de intento de escape, relacionada con los coeficientes de captura para electrones y huecos. De acuerdo con Simmons y Taylor⁵ las velocidades de recombinación de electrones y huecos están asociadas con las velocidades de emisión y con la función de ocupación $f(E)$ gobernada por la estadística de Shockley-Read⁶. Como resultado, los valores n_{dc} y p_{dc} pueden obtenerse en esta primera etapa a partir de la resolución de las ecuaciones de continuidad y neutralidad de carga. En las condiciones de pequeñas señales usadas en experimentos de MPC, puede esperarse un comportamiento lineal y por tanto los armónicos pueden despreciarse.

Conociendo n_{dc} y p_{dc} , y usando las mismas ecuaciones, es posible obtener las componentes ac, y a partir de las mismas, se calculan I_{ac} y el retardo de fase ϕ . De esta forma pueden simularse experimentos de MPC tanto en el régimen de atrapamiento y relajación como en el gobernado por recombinación. El proceso completo requiere conocer el campo eléctrico usado, las movilidades de portadores μ_n y μ_p , la densidad de estados en el gap del semiconductor y los coeficientes de captura para electrones y huecos.

Como se mencionó anteriormente, en el rango de bajas frecuencias, I_{ac} está gobernada por recombinación de portadores, de modo que para simular experimentos de RRMPC calculamos la fotoconductividad dc (σ_{ph}) y el retardo de fase ϕ para frecuencias entre 1.5Hz y 100KHz ($\omega \cong 9.5$ a $6 \times 10^5 s^{-1}$). El tiempo de recombinación τ_R es evaluado a partir de la pendiente del gráfico de ϕ vs ω en la región de bajas frecuencias.

Como se explica en un trabajo reciente,⁴ puede definirse una energía de prueba E_p :

$$E_p = E_{Fn} - (4/3) kT \ln(2) \quad \text{Ec. 1}$$

donde E_{Fn} es la energía del cuasi nivel de Fermi para electrones, que se obtiene a partir de la temperatura y de la fotoconductividad dc como:

$$E_{Fn} = E_C - kT \ln \left(\frac{\sigma_{ph}}{e \mu kT N(E_C)} \right) \quad \text{Ec. 2}$$

donde e es la carga electrónica, k la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, μ la movilidad electrónica y $N(E_C)$ la densidad de estados para el borde de banda de conducción.

La densidad de estados para la energía de prueba puede obtenerse a partir del tiempo de recombinación τ_R como:

$$N(E_p) = \frac{\tau_R G_{dc}}{kT \ln(2)} \quad \text{Ec. 3}$$

La distribución de DOS usada como punto de partida para las simulaciones es típica para el a-Si:H y ha sido elegida para reproducir resultados experimentales. Esta, al igual que el conjunto de distribuciones de DOS propuestas en la simulación, consiste en dos colas de banda exponenciales y dos distribuciones gaussianas de estados de defecto cerca de la mitad el gap. La cola de banda de valencia, constituida por estados donores, se caracteriza por la energía de Urbach Nurv, mientras que la cola de banda de conducción es aceptora y se caracteriza por una energía similar Nurc. La distribución gaussiana próxima a la banda de valencia tiene un área NDBd y corresponde a estados donores, mientras que la cercana a la banda de conducción tiene un área NDBa y corresponde a estados aceptores.

Para la densidad de estados en los bordes de banda se eligió $N(E_C) = N(E_v) = 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, a fin de reproducir el prefactor de la conductividad a oscuras. El gap de movilidad fue fijado en 1.8 eV, tal como surge a partir de medidas ópticas. La frecuencia de intento de escape fue elegida $\nu = 8 \times 10^{11} s^{-1}$, tanto para los estados de defecto como para las colas de banda; y las movilidades para electrones y huecos fueron tomadas como $\mu_n = 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $\mu_p = 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Los parámetros arriba mencionados se mantuvieron sin cambios en la simulación de experimentos de RRMPC, mientras que otros parámetros fueron cambiados en un amplio rango.

El conjunto de parámetros que definen lo que a partir de ahora denominaremos "DOS típica" es el siguiente: NDBd= $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, NDBa= $4.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, Nurv=62 meV y Nurc=25 meV. Esto define un valor de 1.02 eV por encima de la banda de valencia para la energía de Fermi (E_F), consistente con la energía de activación medida para la conductividad a oscuras. En la tabla 1 se muestra el conjunto de parámetros que fueron modificados en las simulaciones. Estos parámetros, fueron variados uno a uno manteniendo los restantes como en la DOS típica. Manteniendo el valor de E_F se

varió en la misma proporción las cantidades NDBd y NDBa entre 10^{13} y 10^{17} cm^{-3} (ver tabla 1).

Tabla 1. Lista de parámetros modificados en las simulaciones.

Parámetro	Símbolo	Rango
Densidad de Estados Donores	NDBd	10^{13} ----- 10^{17} (cm^{-3})
Densidad de Estados Aceptores	NDBa	10^{13} ----- 10^{17} (cm^{-3})
Cola de Banda de Valencia	Nurv	30 ----- 62 (meV)
Cola de Banda de Conducción	Nurc	7 ----- 30 (meV)
Energía de Fermi	E_F	0.8 ----- 1.2 (eV)

Posteriormente, se cambiaron simultáneamente las cantidades Nurv entre 30 y 62 meV, y Nurc entre 7 y 30 meV de forma de mantener la energía de Fermi. De igual manera se procedió a variar la energía de Fermi desde 0.8 a 1.2 eV (respecto de la banda de valencia), mediante la introducción de defectos donores o aceptores, sin modificar los restantes parámetros. Para todos los casos la temperatura fue variada desde 50 a 400 K en pasos de 50 K. En cada caso se simularon dos experimentos, uno de ellos usando una función generación G_1 de 10^{21} cm^{-3} s^{-1} y el otro usando una G_2 de 10^{20} cm^{-3} s^{-1} . Este conjunto de temperaturas y funciones generación permiten un rango común de energías ($E_c - E$) desde 0.1 a 0.45 eV, en el cual todas las DOS propuestas pueden ser reconstruidas.

En la figura 1 se muestra una DOS propuesta y la DOS reconstruida obtenida usando dos valores para la función de generación en la simulación y para dos distribuciones de DOS diferentes.

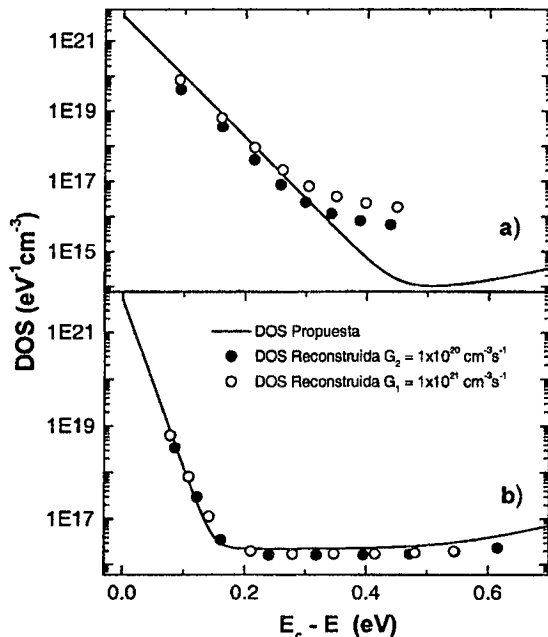


Fig. 1. DOS propuesta para dos casos diferentes a) y b) y las reconstrucciones con el método RRMPC con funciones de generación G_1 y G_2 .

La figura 1b) corresponde a la DOS típica, mientras que para la 1a) NDBd y NDBa fueron reducidos en un factor 100. Como puede apreciarse, en la figura 1a) las reconstrucciones de la DOS utilizando dos funciones de generación distintas, difieren significativamente tanto entre sí como con respecto a la DOS propuesta. Por otro lado, en la figura 1b) se observa que la reconstrucción obtenida se ajusta bien a la propuesta, independientemente de la función generación utilizada.

Para evaluar la desviación de la DOS reconstruida con respecto a la DOS propuesta, se calculó la desviación cuadrática media como:

$$\epsilon = \left\langle \sqrt{\frac{(N(E) - N_{REP}^{G_1}(E))^2}{N(E) \cdot N_{REP}^{G_1}(E)}}} \right\rangle \quad \text{Ec. 4}$$

siendo $N(E)$ la densidad de estados propuesta para la energía E y $N_{REP}^{G_1}$ la densidad de estados reconstruida usando al función de generación G_1 .

La figura 2 muestra la dependencia de ϵ con la función generación G_{dc} usada para las reconstrucciones de la DOS.

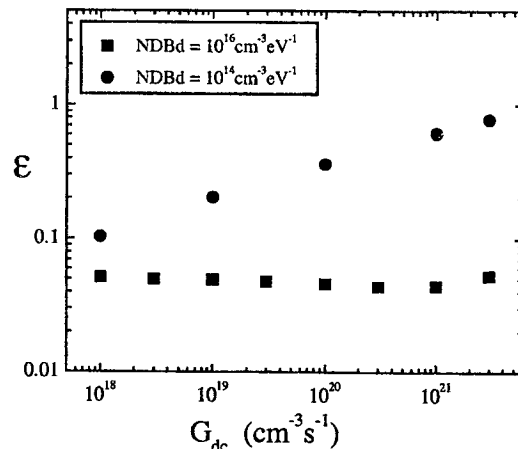


Fig. 2. Dependencia de ϵ sobre la función generación G_{dc} para las mismas DOS de la figura 1.

Como puede observarse cuando $NDB \sim 10^{16}$ cm^{-3} eV^{-1} (puntos cuadrados Fig.2) ϵ resulta totalmente independiente sobre G_{dc} ; sin embargo si la densidad de defectos en el centro del gap se reduce en dos órdenes de magnitud ($NDB \sim 10^{14}$ cm^{-3} eV^{-1}), manteniendo sin cambios el resto de los parámetros, la situación es totalmente diferente (puntos circulares Fig.2). En este último caso, puede observarse que no solamente la desviación cuadrática resulta mucho más grande que en caso anterior, sino que también se nota una clara dependencia con la función generación. Por este motivo se propone la desviación cuadrática entre las reconstrucciones obtenidas a partir de las dos diferentes funciones de generación como un parámetro indicador IND que permite evidenciar la validez del método en condiciones experimentales. El promedio se realiza sobre todo el rango de energías que contempla la medición.

Dado que se encuentra que los valores son dependientes del rango de energía Δ , se define empíricamente el parámetro IND como:

$$IND = \left\langle \sqrt{\frac{(N_{REP}^{G2}(E) - N_{REP}^{G1}(E))^2}{N_{REP}^{G2}(E) \cdot N_{REP}^{G1}(E)}}} \right\rangle \cdot \Delta \quad \text{Ec. 5}$$

Para calcular las diferencias entre las DOS reconstruidas, se realizó una interpolación en el rango de energías desde 0.1 hasta 0.45 eV. Dentro de este rango se tomaron nueve sub-rangos para evaluar la calidad de la reconstrucción en regiones de energía que involucran diferentes zonas de la DOS (colas de banda o estados de defecto). Los valores promediados de la desviación ε en función del parámetro IND, se muestran en la figura 3 para todas las DOS utilizadas en la simulación y los nueve sub-rangos.

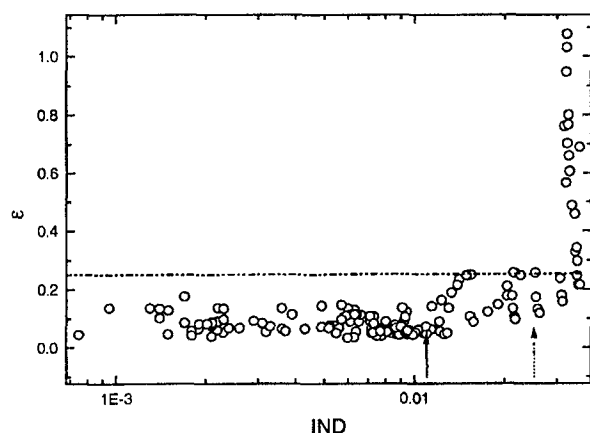


Fig.3. Valor promediado de ε en función del parámetro IND para las DOS propuestas y un conjunto de intervalos Δ dados.

Como puede observarse, ε permanece menor que el 0.25 para valores de IND menores que 0.02 eV (líneas de trazos en la figura 3), aumentando rápidamente para valores más altos de IND. Este hecho permite evaluar de manera simple la aplicabilidad del método RRMPC para la reconstrucción de la DOS.

III. EXPERIMENTAL

Se realizaron experimentos de RRMPC con muestras de silicio amorfo hidrogenado y microcristalino. Las condiciones de preparación de las muestras fueron descritas en un trabajo previo⁷. Por métodos fotolitográficos se definieron muestras de 0.4 mm de ancho sobre las que se depositaron dos electrodos de Al separados por 0.25 mm. Las muestras, cuyo espesor era de aproximadamente 800 nm, se colocaron en un crióstato con una ventana óptica, conectado a un sistema de vacío. Se utilizó un laser de HeNe de 10 mW como fuente de luz, modulando el 12.5 % de la intensidad mediante un modulador electro-óptico, gobernado por un generador de señales HP 3325A. Las funciones de generación usadas fueron 6.07×10^{20} y $6.07 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ para la muestra de $\mu\text{c-Si:H}$, y de 8.5×10^{18} y $8.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ para la de a-Si:H . Se utilizó un campo de 1300 Vcm^{-1} . Las medidas

de fotoconductividad continua (σ_{dc}) se obtuvieron a partir de medidas de corriente en un electrómetro Keithley 617. El retardo de fase y la fotocorriente modulada se midieron mediante un lock-in Stanford 830.

En las figuras 4 y 5 se muestran las DOS obtenidas por aplicación del método RRMPC para las muestras de silicio amorfo hidrogenado y silicio microcristalino respectivamente.

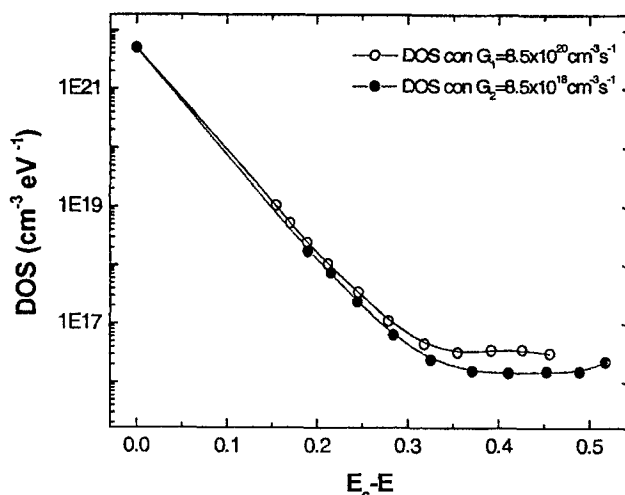


Fig.4. Densidad de estados obtenida experimentalmente a partir del método de RRMPC para una muestra de a-Si:H .

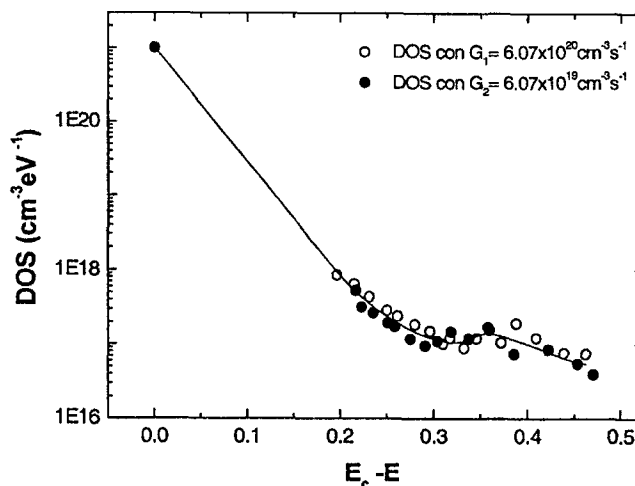


Fig.5. Densidad de estados obtenida experimentalmente a partir del método de RRMPC para una muestra de $\mu\text{c-Si:H}$.

Los valores del parámetro IND para estos experimentos se muestran en Figura 3. Puede observarse que en el caso de la muestra microcristalina (flecha continua), el valor de IND permite suponer una desviación media menor que el 25% en el cálculo de la DOS. Por el contrario el valor correspondiente a la muestra amorfa (flecha a trazos) no permite asegurar que las hipótesis se cumplan adecuadamente.

IV. CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio detallado del comportamiento del método RRMPC para la determinación de la densidad de defectos de películas delgadas semiconductoras utilizando simulaciones numéricas. El estudio condujo a la definición empírica de un indicador IND, útil para verificar la validez de los resultados obtenidos a partir de experimentos de RRMPC en muestras de $\mu\text{-Si:H}$ y a-Si:H .

V. REFERENCIAS

- [1] R. Bruggemann, C. Main, J. Berkin, and S. Reynolds, *Philos. Mag.* B 62, 29 (1990).
- [2] H. Oheda, *J. Appl. Phys.*, 52, 6693 (1981).
- [3] J.P. Kleider and C. Longeaud, *Solid State Phen.*, 44-46 (1995)
- [4] R.R. Koropecski, J.A. Schmidt and R. Arce., *J. Appl. Phys.*, 91, 10 (2002)
- [5] J.G. Simmons, and G.W. Taylor, *Phys Rev. B* 4, 502 (1971)
- [6] W. Shockley, and W.T. Read, *Phys Rev.* 87, 835 (1952)
- [7] R. H. Buitrago et al., *Avan. Energ. Renv.*, 2 (2), (1998)