

DETERMINACION DIRECTA DE LA DENSIDAD RELATIVA DE ESTADOS EN LA BANDA PROHIBIDA EN $a-Si:H$ MEDIANTE LA TECNICA DLTS*

Manuel Delgado Ochoa

Departamento de Semi conductores
Instituto de Ciencias de la
Universidad Autónoma de Puebla
Apartado Postal 1685, 72 000
Puebla, Pue.

(recibido mayo 7, 1985; aceptado junio 3, 1985)

RESUMEN

Se reportan mediciones de espectroscopía de transitorios de niveles profundos (DLTS) en barreras Schottky de silicio amorfo hidrogenado $a-Si:H$ tipo n. Esta técnica utiliza excitación con pulsos de voltaje para llenar estados en la mitad superior de la banda prohibida y excitación con pulsos de luz de cierta longitud de onda para llenar niveles a través de ella. Por medio de la detección de los procesos de emisión después de aplicar el pulso, podemos observar trampas de electrones y de huecos en la banda. Así, de los datos obtenidos por DLTS podemos determinar directamente el "perfil" de la densidad de estados localizados.

* Este trabajo, que está basado en la tesis para obtener la Maestría en Ciencias Aplicadas, fue realizado en el Depto. de Ingeniería Eléctrica, Universidad de Toronto, Canadá, apoyada por el CONACYT.

ABSTRACT

We report deep-level transient spectroscopy (DLTS) measurements on n-type hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) Schottky barriers. This technique employs both voltage pulse excitation to fill states in the upper half on the gap and light pulse excitation of suitable wavelength to fill states in all the gap. By observing the emission processes after the application of the pulse we can observe both electron and hole traps in the bandgap. Thus, from DLTS data we determine directly the "shape" of the density of states.

1. INTRODUCCION

La técnica de espectroscopía de transitorios de niveles profundos (DLTS) propuesta por Lang⁽¹⁾, se ha convertido en una herramienta muy importante para la caracterización de niveles profundos en semiconductores.

La idea básica del método DLTS es observar la señal de relajación de capacitancia (o de corriente) hacia el estado estable por la emisión de portadores hacia las bandas de conductividad, después de haber aplicado una perturbación a las condiciones originales de un diodo p-n o de una barrera Schottky en polarización inversa. Posteriormente, se toman dos puntos del transitorio para los tiempos t_1 y t_2 y la diferencia de las señales se grafica en función de la temperatura de la muestra, como se ilustra en la Fig. 1. La frecuencia utilizada en la medición de la capacitancia debe ser lo suficientemente alta de manera que no haya respuesta de las trampas. Los detalles del método⁽¹⁾ no serán mencionados en este artículo.

2. APLICACION A SILICIO AMORFO HIDROGENADO

En el punto anterior se discutieron las ideas básicas del DLTS al caso de niveles de atrapamiento discretos como se presentan en semiconductores cristalinos. Para el caso de semiconductores amorfos, es bien conocido⁽²⁾ que aparece una distribución continua de estados de energía en la banda prohibida; por lo tanto, para el caso de una señal pequeña, la respuesta transitoria de la capacitancia del diodo será la suma de una serie de exponenciales decrecientes con diferentes constantes de tiempo⁽³⁾. Es-

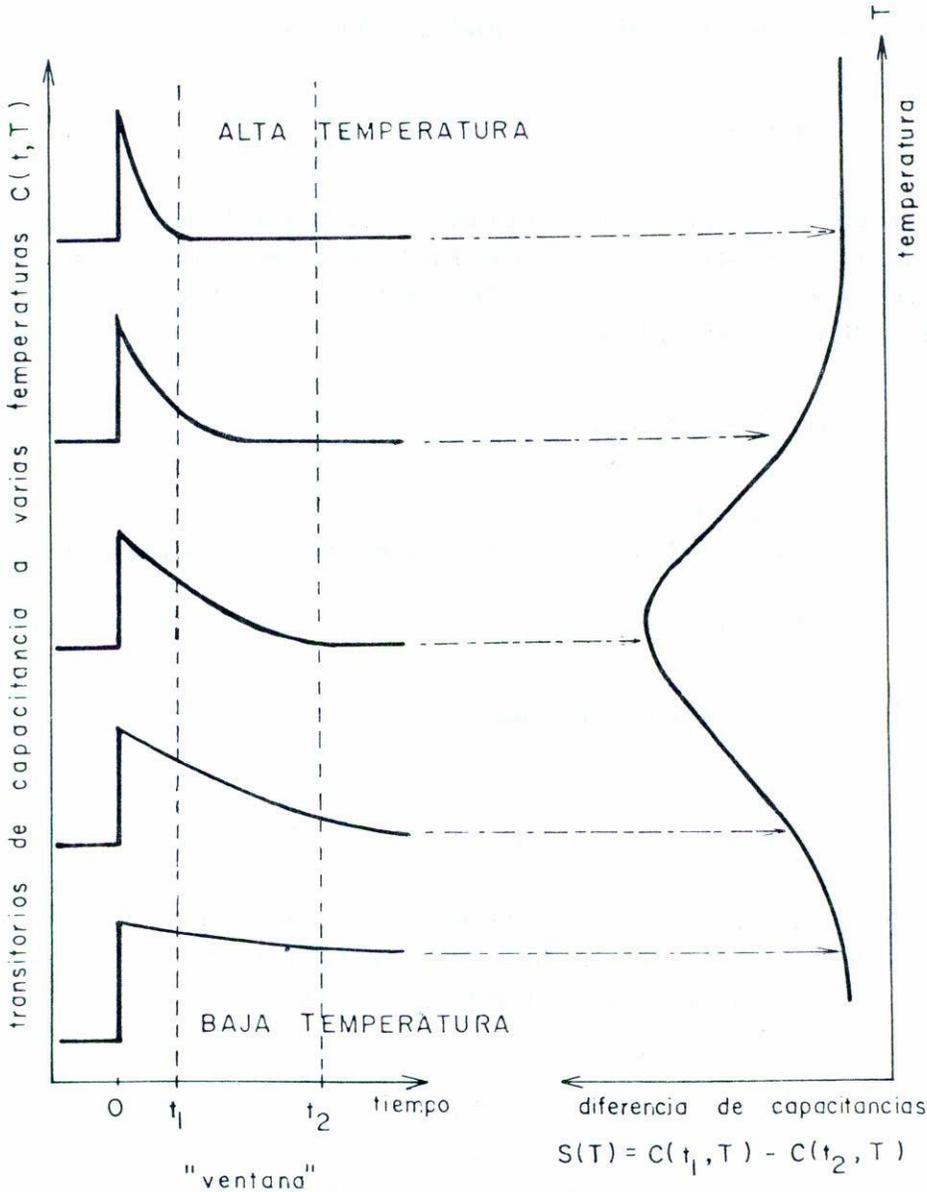


Fig. 1. Principios básicos de MLTS⁽¹⁾.

to es, la respuesta del sistema se puede escribir como⁽⁴⁾

$$C(t,T) \propto \int g(E) \exp\left(-\frac{t}{\tau(E)}\right) dE + A' \quad , \quad (1)$$

donde $g(E)$ es la densidad de estados en la banda prohibida que es simplemente la distribución de la concentración de las trampas sobre varias energías posibles, $\tau(E)^{-1}$ es la razón de emisión de portadores desde una profundidad E y está dada por

$$\tau(E)^{-1} = v_n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2)$$

y A' es una constante.

Como la señal DLTS, $S(T)$ es la diferencia de las capacitancias

$$S(T) = C(t_1, T) - C(t_2, T) \quad (3)$$

por lo tanto podemos escribirla como

$$S(T) \propto \int g(E) \left[\exp\left(-\frac{t_1}{\tau(E)}\right) - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau(E)}\right) \right] dE \quad (4)$$

En otras palabras, el espectro continuo $S(T)$ es proporcional, en el límite de señal pequeña, a la convolución de la densidad de estados $g(E)$ con el espectro discreto DLTS definido por

$$S_n(E, T) = \exp\left(-\frac{t_1}{\tau(E)}\right) - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau(E)}\right) \quad (5)$$

La Fig. 2 ilustra el comportamiento del espectro discreto $S_n(E, T)$ vs. energía a diferentes temperaturas. Se utilizan valores típicos⁽³⁾ de $v_n = 10^{13} \text{ seg}^{-1}$, $t_1 = 50 \text{ mseg}$ y $t_2 = 175 \text{ mseg}$. También se ilustra una distribución de estados arbitraria $g(E)$. De estas gráficas, se puede

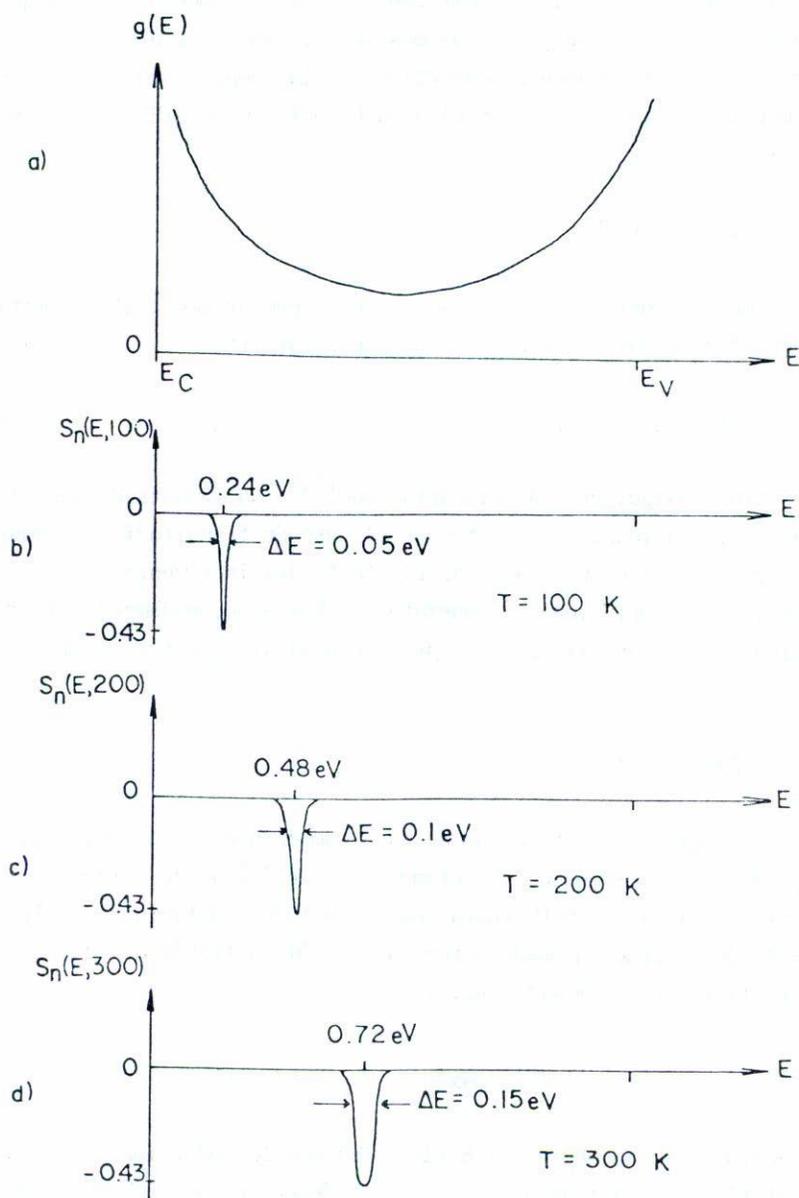


Fig. 2. Comportamiento del espectro DLTS discreto como función de la energía y la temperatura⁽⁴⁾.

ver que la curva $g(E)S_n(E,T)$ es diferente a cero solamente en un pequeño intervalo ΔE alrededor de los picos mostrados. Note que el ancho ΔE del pico de S_n es aproximadamente proporcional a la temperatura. Por lo tanto, ya que $\int g(E)S_n(E,T)dE$ nos da el área bajo la curva $g(E)S_n(E,T)$, podemos aproximar ésta como

$$S(T) \propto g(E)\Delta E \quad . \quad (6)$$

Así, el espectro continuo DLTS es básicamente proporcional al producto de la densidad de estados $g(E)$ por la temperatura T :

$$S(T) \propto g(E)T \quad . \quad (7)$$

Sin embargo, un análisis detallado^(3,5) ha demostrado que, debido a las no linealidades inherentes en el caso de transitorios de amplitud $C(t)$ grande, tienden a cancelar el efecto del incremento lineal del ancho de la línea DLTS con la temperatura. Entonces, podemos decir que la función $g(E)$ es aproximadamente proporcional al espectro continuo DLTS, esto es,

$$g(E) \propto S(T) \quad . \quad (8)$$

La energía de activación de cada componente de la señal continua DLTS no puede ser medida directamente por gráficas de Arrhenius como en el caso de líneas resueltas para semiconductores cristalinos. Así, esta energía de activación puede determinarse sólo a través de la expresión para la razón de emisión (E_c . (2)):

$$E = E_C - E_T = kT \ln(v\tau_{\text{máx}}^{-1}) \quad (9)$$

para electrones, donde E_C es el borde de la banda de conducción, E_T el nivel energético de las trampas y $\tau_{\text{máx}}^{-1}$ la razón de ventana DLTS dada por⁽¹⁾

$$\tau_{\text{máx}}^{-1} = \frac{\ln(t_2/t_1)}{t_2 - t_1} \quad . \quad (10)$$

3. IMPLEMENTACION

a) Para la excitación con pulsos de voltaje, el diagrama en bloques del sistema⁽⁴⁾ se muestra en la Fig. 3. Aquí se aplica un pulso de amplitud $V_p = 0.5$ volts con duración de $t_p = 500$ mseg al diodo polarizado inversamente con 0.5 volts. La medición de la capacitancia se efectúa con una señal de 10kHz y amplitud de 10 mV rms. Esta señal capacitiva es alimentada a un integrador boxcar de doble compuerta en el que se eligen dos tiempos de muestreo, $t_1 = 60$ mseg y $t_2 = 300$ mseg, con una apertura de 500 μ seg. A la salida del integrador se tiene la señal de diferencia $C(t_1, T) - C(t_2, T)$ que es graficada en función de la temperatura de la muestra. La frecuencia de los pulsos de voltaje es de aproximadamente 1Hz.

b) Para la excitación óptica, el diagrama de la implementación⁽⁴⁾ se muestra en la Fig. 4. En este caso, el diodo se mantiene con polarización inversa ($V_R = 0.5$ volts) y se le aplica un pulso luminoso de duración $t_p = 50$ μ seg y se muestrea el transitorio de capacitancia con $t_1 = 60$ mseg y $t_2 = 300$ mseg. Aquí se utiliza la fuente de alimentación de la lámpara de xenón para disparar ésta y además sincronizar el integrador. La frecuencia de pulsado es de alrededor de 0.5 Hz y el voltaje aplicado a la lámpara para lograr la saturación de la señal DLTS, de 1KV.

c) La muestra se coloca sobre una placa de cobre con la que se hace el contacto eléctrico y térmico al sustrato. El contacto superior del diodo se logra con alambre delgado de oro para permitir la incidencia de luz dentro de la muestra. Esta iluminación se realiza utilizando una fibra óptica colocada directamente sobre el diodo. Para el registro de la temperatura de la muestra se usa un termopar de cobre-constantan colocado sobre la placa de cobre y aislado eléctricamente. En esta implementación se utilizó agua de 20°C como referencia de temperatura. Ya que la referencia para el termopar es 0°C, se hicieron las correcciones necesarias para obtener la temperatura verdadera. En esta implementación, se coloca una resistencia calefactora en la placa de cobre con el objeto de variar la temperatura de la muestra que inicialmente se introduce en una botella Dewar de nitrógeno líquido

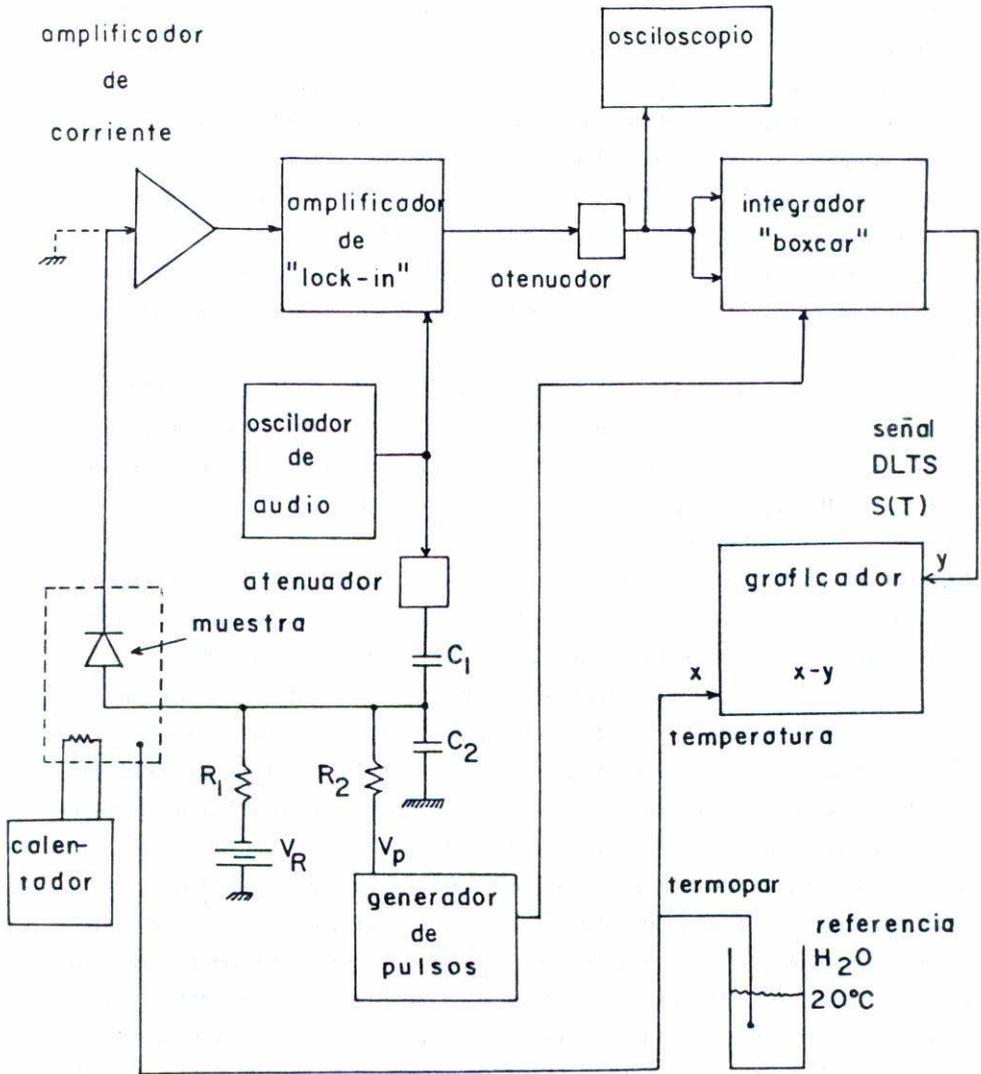


Fig. 3. Implementación de DLTS para pulsos de voltaje^(1,4).

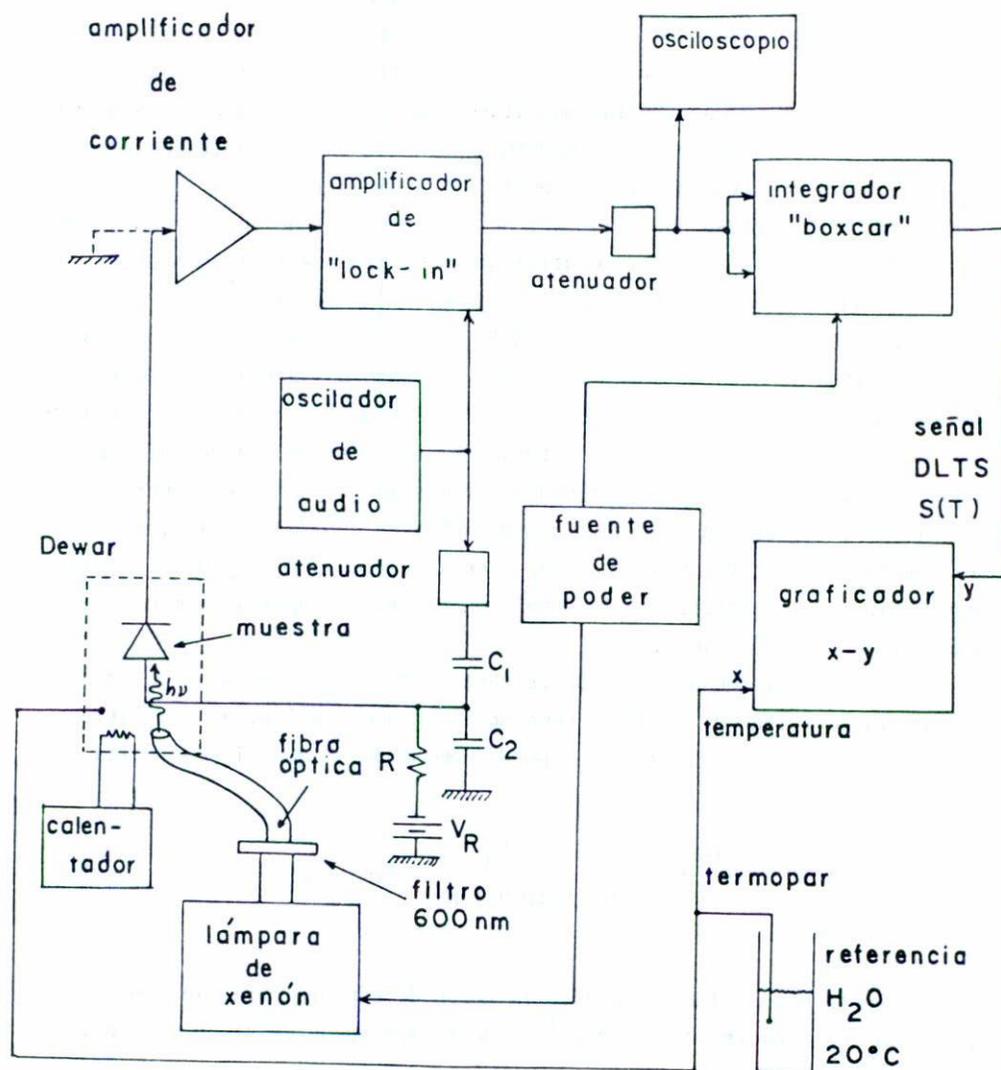


Fig. 4. Implementación de DLTS para pulsos de luz^(1,4).

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La muestra fue preparada por R. Kruzelecky⁽⁶⁾ por el método de descarga luminosa de c.d. (D.c. glow discharge) utilizando óxido de estaño-indio (ITO) como el contacto rectificante y acero inoxidable para el contacto óhmico. La estructura física de la muestra se ilustra en la Fig. 5.

La Fig. 6 muestra la capacitancia de estado estable de la barrera Schottky en función de la temperatura para 10KHz y 0.5 volts de reversa.

Los resultados para la señal DLTS se muestran en la Fig. 7. La señal negativa corresponde a la excitación con pulsos de voltaje cuyo máximo es de 120 pF a $T = 375K$. Se utilizaron los tiempos $t_1 = 60$ mseg, $t_2 = 300$ mseg que nos dan una razón de ventaja de $\tau_{\text{máx}}^{-1} = 6.71 \text{ seg}^{-1}$. Por otro lado, la señal positiva corresponde a la excitación óptica del diodo con una longitud de onda de 600nm (2eV) para el caso de saturación completa de la señal DLTS. La intensidad de la luz se redujo a la mitad disminuyendo la señal DLTS (saliéndose de saturación) sin mostrar ninguna distorsión. Como la luz absorbida en el semiconductor disminuye exponencialmente desde la barrera, podemos suponer que la señal DLTS es debida principalmente a la contribución de trampas localizadas en la película no dopada n^- . Habrá que notar que la amplitud de la señal con excitación óptica es mucho mayor que para excitación eléctrica.

La medición de la razón de captura de electrones se efectuó reduciendo la duración del pulso t_p como se ilustra en la Fig. 8. Se varió t_p entre 500 μseg y 500 mseg. Se puede demostrar⁽⁴⁾ que si se grafica

$$\ln \left(1 - \frac{S(T)_{\text{pico para } t = t_p}}{S(T)_{\text{pico para saturación}}} \right)^{-1} \text{ vs. } t_p \quad (11)$$

su pendiente nos dará directamente la razón de captura para electrones $c_{n_c}^t$, la cual resulta de 194 seg^{-1} , o un tiempo característico de captura de 5 mseg.

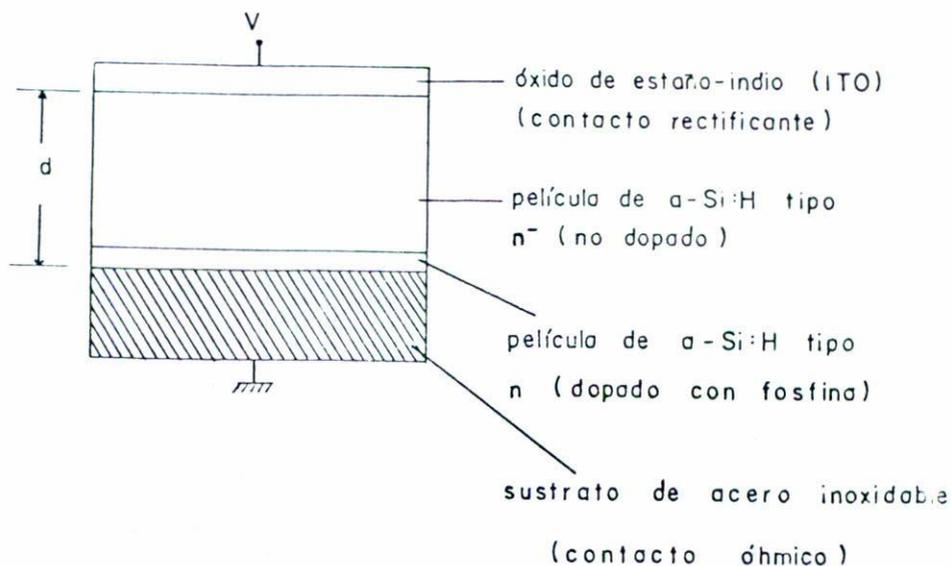


Fig. 5. Estructura física del diodo Schottky de a-Si:H⁽⁶⁾.

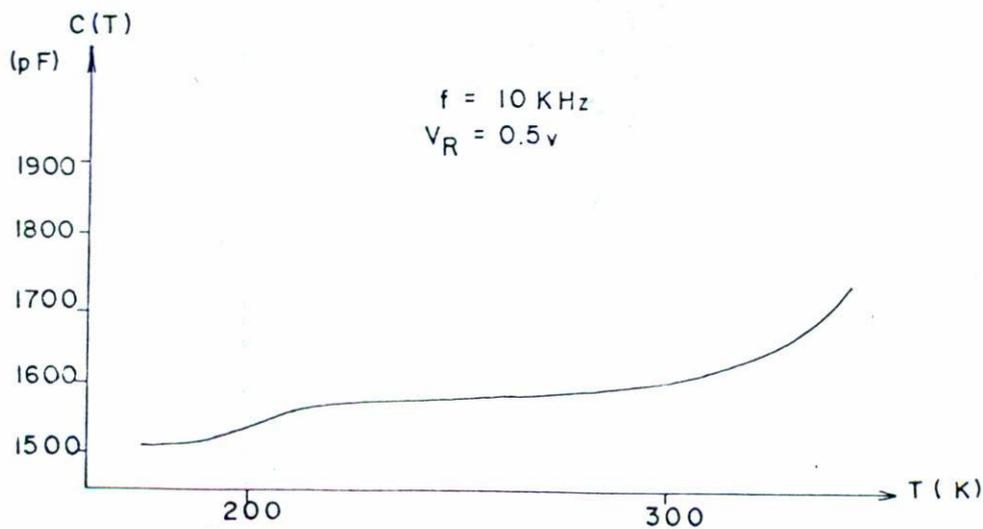


Fig. 6. Capacitancia de estado estable del diodo.

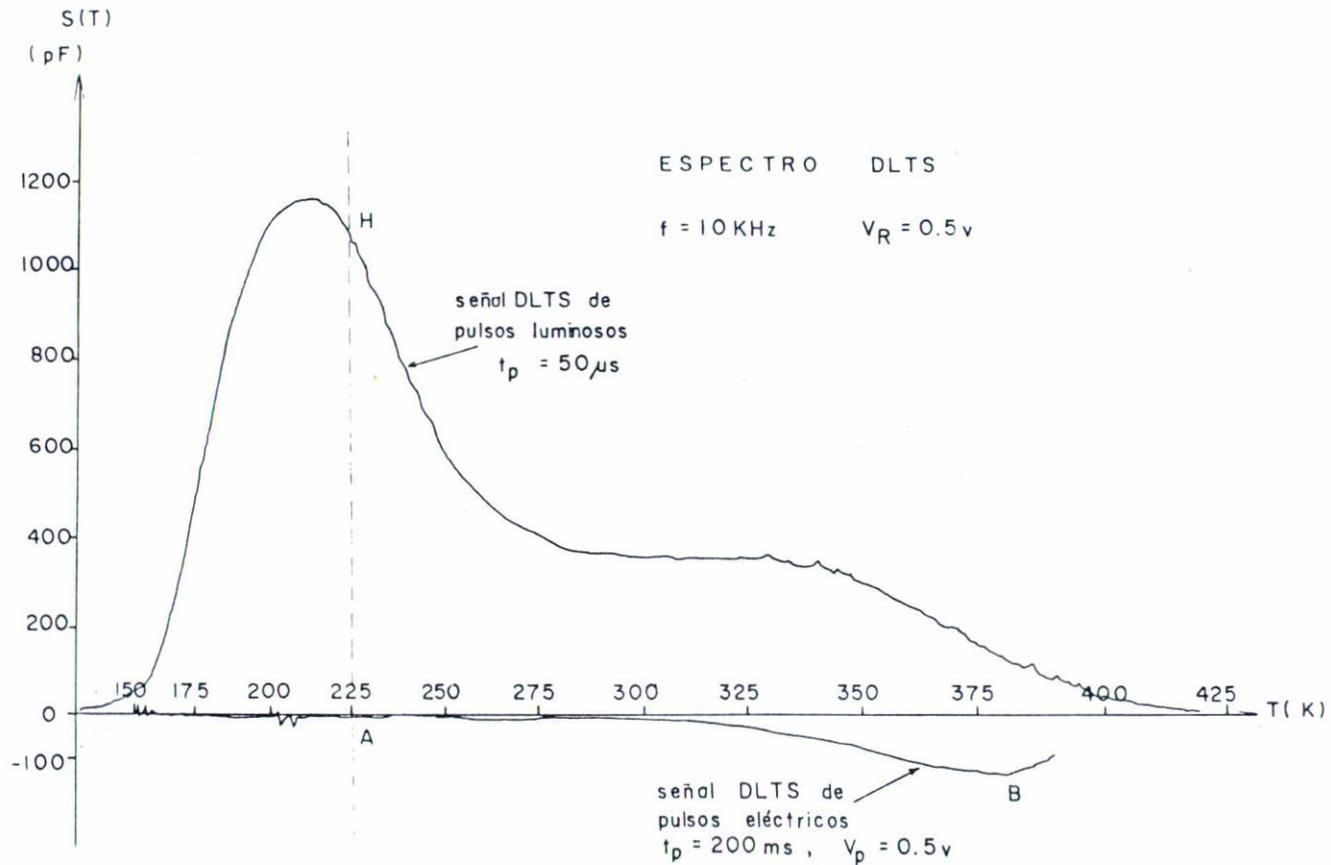


Fig. 7. Espectro DLTS experimental.

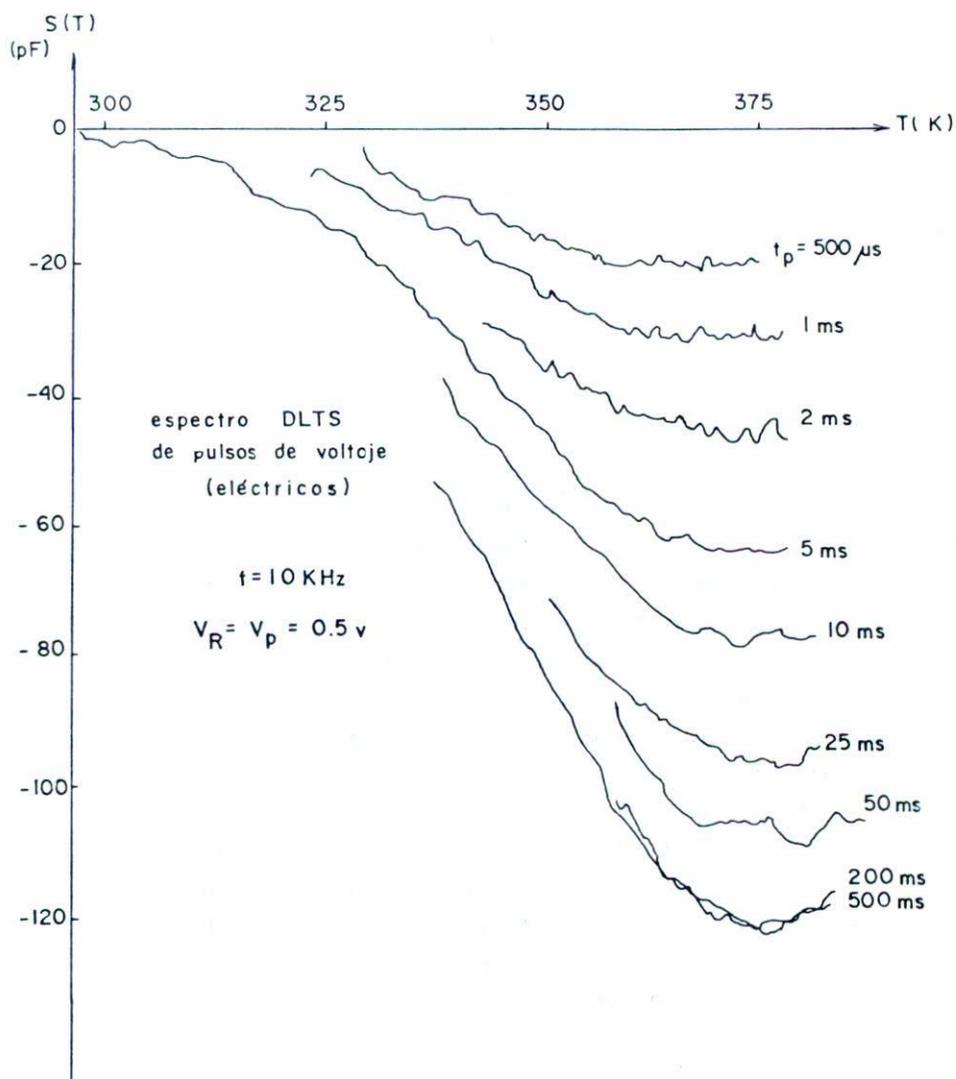


Fig. 8. Espectro DLTS para pulsos de voltaje.

La frecuencia ν está dada por⁽⁴⁾

$$\nu = c_n^t N_C = c_n^t n_C \exp\left(\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \quad (12)$$

La energía de activación para la conductividad $E_C - E_F$ para esta muestra fue obtenida por Jain⁽⁶⁾: 0.67 eV. Se supone que es independiente de la temperatura, y variaciones T no afectan mucho a la escala de energía, E_C . (9), ya que sólo depende logarítmicamente de ν . Para nuestro caso, la frecuencia $\nu = 3.3 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$ está de acuerdo con el valor obtenido por Jain⁽⁶⁾: $2 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1}$.

Finalmente la escala de energía para la densidad de estados se reduce a

$$E = E_C - E_T = 2.52 \times 10^{-3} T \quad (\text{en eV}) \quad (13)$$

Entonces el pico negativo DLTS A $T = 375 \text{ K}$ corresponde a una energía de $E_C - E_T = 0.95 \text{ eV}$. Nuestro límite DLTS para la región superior de la banda prohibida está determinado por la posición del nivel E_F , que corresponde a una temperatura de 266 K . El pico negativo DLTS para pulsos de voltaje corresponde aproximadamente a la mitad de la banda prohibida⁽³⁾, debido a la disminución en la emisión de electrones (a la banda de conducción) causada por la posición del cuasi-nivel de Fermi para electrones que se encuentra a la mitad de la banda^(3,4). Ya que la mitad de la banda es de 0.95 eV , entonces podemos suponer que el ancho de la banda prohibida para emisión térmica es de 1.9 eV aproximadamente.

Ahora consideraremos como obtener la forma⁽³⁾ o el perfil de $g(E)$ aproximado a partir de las gráficas de DLTS, E_C .(8). Cuando se aplica luz de muy alta intensidad, la razón de generación de pares electrón-hueco es alta⁽⁷⁾ y la función de ocupación en estado estable es⁽⁸⁾

$$f_T^0(x, \infty) = \frac{c_n^t}{c_n^t + c_p^t} \quad (14)$$

donde c_n^t y c_p^t son los coeficientes de captura térmicos para electrones y huecos respectivamente. Entonces podemos aproximar la función de ocupación (después de aplicar un pulso luminoso) por 0.5, si consideramos que ambos coeficientes de captura son del mismo orden de magnitud. De aquí que tendremos que multiplicar la señal DLTS para pulsos de luz por 2. Posteriormente, a este espectro se le substraee el espectro DLTS para pulsos de voltaje. Con esta operación, estamos dejando sólo la contribución de los huecos emitidos a la banda de valencia en la señal DLTS de pulsos luminosos. Después se convierte la escala de temperatura en una escala de energía, Ec.(13), tomando en cuenta que la señal DLTS (Fig. 7) para pulsos de voltaje es debida exclusivamente a electrones emitidos a la banda de conducción, trampas cercanas a E_C contribuyen a la señal a bajas temperaturas. Esta región se le ha denominado "A" en la Fig. 7 y tiene su región correspondiente "A" en la Fig. 9 para la distribución de estados de energía $g(E)$. Si incrementamos T, trampas más profundas contribuyen a mayores temperaturas. La región denominada "B" tiene su región equivalente "B" en la Fig. 9. Recordemos que la señal DLTS para pulsos de voltaje sólo detecta trampas en la mitad superior de la banda prohibida para material tipo n. Así, la amplitud pequeña de la señal DLTS en la región "A" refleja su correspondiente mínimo es $g(E)$ en la Fig. 9.

Entonces, la señal DLTS para pulsos de luz (ya multiplicada por 2) puede ser interpretada como $g(E)$ medida hacia arriba desde E_V con la misma escala de energía que el caso de DLTS con pulsos eléctricos. Note que esta gráfica es lineal y es proporcional a $g(E)$ la densidad de estados en la banda prohibida.

Un resultado importante es que en esta muestra, como podemos ver en la Fig. 9, la concentración de trampas para huecos domina sobre la concentración de trampas para electrones, debido al aumento en $g(E)$ cerca de la banda de valencia. Así, este método que a partir de las señales DLTS nos determina directamente la escala relativa de la densidad de estados $g(E)$, es muy poderoso.

Para determinar la escala absoluta de $g(E)$ es necesario resolver la ecuación de Poisson⁽⁵⁾ para una $g(E)$ propuesta,

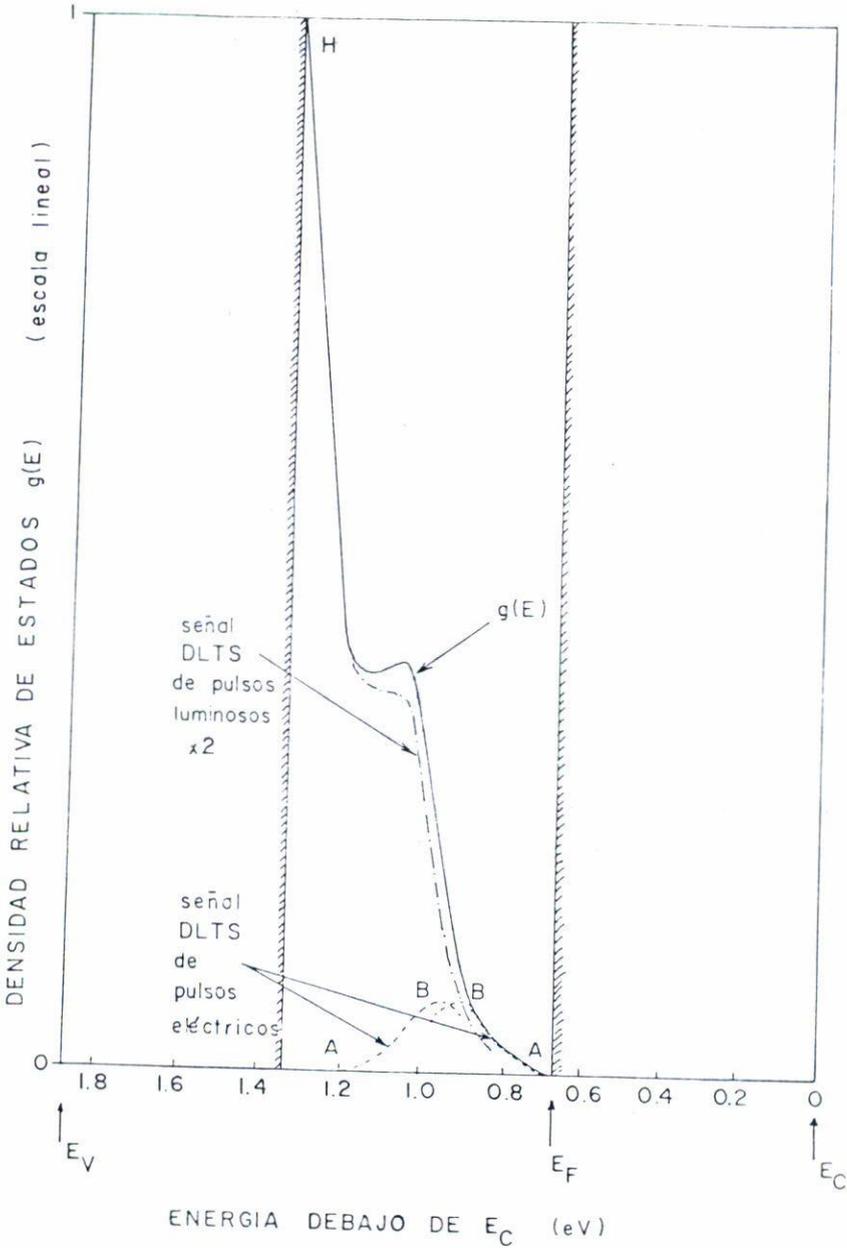


Fig. 9. "Perfil" para la distribución de estados en la banda prohibida, obtenida del espectro DLTS.

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{q}{\epsilon} \int_{E_F^0 - \psi(x)}^{E_F^0} g(E') dE' \quad , \quad (15)$$

para obtener el doblamiento de las bandas $\psi(x)$. Aquí E_F^0 es la energía de activación para la conductividad en el cuerpo del semiconductor. Posteriormente se resuelve la ecuación de Losee⁽⁹⁾

$$\frac{dW(\psi)}{d\psi} = 1 + \frac{\rho(\psi)W(\psi)}{\epsilon H(\psi)} - \frac{F(\psi, \omega)W^2(\psi)}{\epsilon H(\psi)} \quad (16)$$

donde F y W son complejas. Esto nos da un sistema de ecuaciones de primer orden. Aquí

$$H(\psi) = \left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right)^2, \quad W(\psi) = \left(\frac{1}{\psi} \frac{d\psi}{d\psi} \right)^{-1},$$

$$F(\psi, \omega) = \frac{q g(E_F^0 - \psi)}{1 + j\omega\tau}, \quad \tau^{-1} = \nu \exp\left(\frac{E_F^0 - \psi}{kT}\right),$$

y ψ el potencial de c.a.

Conocidas H y W se resuelve la ecuación para la admitancia del diodo, de la ecuación⁽⁹⁾

$$Y(\omega) = j\omega\epsilon \left. \frac{[H(\psi)]^{1/2}}{W(\psi)} \right|_{\psi = V_s} \quad , \quad (17)$$

donde V_s es el potencial superficial. Esta expresión para la admitancia puede ser evaluada para diferentes frecuencias, voltajes, temperaturas, etc., ya que es válida para condiciones de equilibrio y no equilibrio⁽⁹⁾.

Como la señal DLTS es una diferencia de dos capacitancias, el conocer teóricamente el valor de $Y = G + j\omega C$ y de aquí el valor de C , podemos generar las curvas DLTS ideales y así compararlas (incluso las características de estado estable). Si no hay un acuerdo entre los resultados ideales y los experimentales, se propone otra escala absoluta para $g(E)$ y

se repite el procedimiento hasta que haya un acuerdo entre teoría y experimento. Para ello se requiere de la simulación por computadora de la respuesta del diodo tanto para estado estable como para transitorios.

5. CONCLUSIONES

Mediante las señales de DLTS, podemos observar directamente estados de energía en la banda prohibida debido a la emisión térmica de electrones y de huecos. Por excitación con pulsos de voltaje, se observan trampas solamente en la mitad superior de la banda en material tipo n. Con pulsos de luz, se pueden observar tanto trampas de electrones como de huecos

En base a estos resultados, se determina la escala relativa de la densidad de estados de energía dentro de la banda prohibida $g(E)$ que es proporcional a la superposición de las señales DLTS, haciendo con esto una equivalencia entre temperatura y energía.

Finalmente, podemos concluir que en la muestra analizada, se encontró que la densidad de trampas para huecos domina sobre la de trampas para electrones.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Prof. S. Zukotynski del Depto. de Ingeniería Eléctrica y al Prof. J.M. Perz del Depto. de Física, ambos de la Universidad de Toronto, Canadá, por su ayuda invaluable en este trabajo. De la misma manera, agradezco también a R. Kruzelecky por la preparación de la muestra de a-Si:H y a P. Jain por comentarios útiles.

REFERENCIAS

1. D.V. Lang, *J. of Applied Physics*, 45 (1974) 3023.
2. P. G. LeComber, W.E. Spear, *Amorphous Semiconductors*, Topics in Applied Physics, 36, Springer-Verlag (1979) Capítulo 9.
3. J.D. Cohen, D.V. Lang, J.P. Harbison, *AIP Conference Proceed.*, 73 (1981) 217.
4. M. Delgado, Tesis de Maestría en Ciencias Aplicadas, Depto. de Ingeniería Eléctrica, Universidad de Toronto, Canadá (1982).

5. J.D. Cohen, D.V. Lang, J.P. Harbison, *Phys. Rev. Letters*, 45 (1980) 197.
6. P.K. Jain, Tesis de Maestría en Ciencias Aplicadas, Depto. de Ingeniería Eléctrica, Universidad de Toronto, Canadá (1982).
7. C.T. Sah, L. Forbes, L.L. Rosier, A.F. Tasch, Jr. *Solid-State Electronics*, 13 (1970) 759.
8. G.M. Martin, A. Mitonneau, D. Pons, A. Mircae, D.W. Woodard, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 13 (1980) 3855.
9. D.L. Losee, *J. of Applied Phys.*, 46 (1975) 2204.