

FOTORRESPUESTA ESPECTRAL DE PELICULAS DELGADAS DE CdTe CRECIDAS POR EROSION CATODICA

Miguel García-Rocha, Isaac Hernández-Calderón
Departamento de Física
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN
Apdo. postal 14-740, 07000, México, D.F.

Elías López-Cruz
Departamento de Física
Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla

Se presentan los resultados de fotorrespuesta espectral de películas delgadas de CdTe crecidas por erosión catódica. Se comparan los resultados de las películas antes y después de un tratamiento térmico. Se observaron dos regiones con fotorrespuesta importante: una alrededor de la banda prohibida y otra en la región azul-verde. Los espectros mostraron diferencias notables en comparación al de un monocristal y también en función de los parámetros de crecimiento. Experimentos con luz pulsada realzaron una estructura asociada con la transición $E_0 + \Delta_0$. Se midieron los tiempos de respuesta y de decaimiento de la fotocorriente asociados con niveles de atrapamiento profundos.

INTRODUCCION

El semiconductor CdTe tiene un ancho de banda prohibida de 1.5 eV, esto lo hace uno de los materiales idóneos para la fabricación de celdas solares de uso común [1]; además, es el único de los compuestos II-VI que puede ser crecido con conductividad tipo n o tipo p [2]. El CdTe se ha empleado para el desarrollo de fotoceldas de alta eficiencia mediante heterouniones CdS/CdTe, ITO/CdTe y ZnO/CdTe [3]. Recientemente, ha sido empleado en la forma de película delgada como sustrato y también como componente de superredes elaboradas con compuestos ternarios basados en el CdTe. Este tipo de estructuras prometen el desarrollo de sofisticados dispositivos optoelectrónicos [4]. Para aplicaciones de CdTe a dispositivos de uso a gran escala, la técnica de crecimiento por erosión catódica con potencia de radiofrecuencia (r.f. sputtering) se presenta como un método conveniente dado su bajo costo y el control que permite de los parámetros de crecimiento. Esta técnica es también adecuada para la obtención de películas de gran superficie. Este trabajo es parte de un estudio sistemático [5-9] que tiene por objeto determinar la influencia de la temperatura de crecimiento y de tratamientos térmicos en las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de CdTe. Aquí se presentan los resultados obtenidos de experimentos de fotorrespuesta espectral en dichas películas empleando la configuración de contactos laterales. También se presentan los resultados correspondientes a la medición de tiempos de excitación y decaimiento de la fotocorriente al ser iniciada o interrumpida la iluminación de

la muestra.

DETALLES EXPERIMENTALES

Preparación de las muestras

Las películas de CdTe fueron crecidas mediante la técnica de erosión catódica en un sistema estándar tipo diodo (Varian), a una presión base menor que 3×10^{-6} Torr. Los crecimientos fueron realizados en una atmósfera de argón a presiones entre 1 y 5 mTorr sobre sustratos de vidrio Corning 7059. Los sustratos fueron mantenidos a una temperatura fija en el rango de 70 a 230 °C. Los tiempos de crecimiento fueron de 120 a 300 min y la potencia de excitación de radiofrecuencia fué típicamente de 200 W. Secciones de dichas películas fueron sometidas a tratamiento térmico, manteniéndolas a una temperatura de 400 °C durante una hora en atmósfera de nitrógeno de alta pureza.

Propiedades estructurales

El estudio de las propiedades estructurales de las películas mediante difracción de rayos X reveló la presencia simultánea de las fases cúbica (zincblenda) y hexagonal (wurzita) [5]. Se observó también el crecimiento preferencial de los planos C(111) y H(002) en forma paralela al sustrato. Debido al traslape entre picos en los espectros de difracción de rayos X, no fué posible determinar el porcentaje relativo de cada fase. La microscopía electrónica indicó que el tipo de crecimiento fué predominantemente columnar y que el tamaño de grano en la dirección

paralela al sustrato, el cual aumentó después del recocido, fué de unos cientos de angstroms. Por medio de espectroscopías ESCA y Auger [6] se detectó una capa superficial de TeO_2 no mayor de 10 angstroms que se produce cuando las películas son expuestas al medio ambiente.

Mediciones eléctricas

Antes y después del tratamiento térmico, se obtuvieron curvas de corriente-voltaje en oscuro en el rango de 0 a 200 V, empleando contactos laterales de grafito coloidal. Esas curvas presentaron un comportamiento óhmico y a partir de ellas y de las dimensiones geométricas de las películas se calculó la resistividad. Sus valores antes del tratamiento térmico estuvieron comprendidos entre 3×10^7 y $1 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$, valores que se redujeron ligeramente después del recocido; este efecto se relaciona con el aumento en el tamaño de los microcristales resultando en la reducción de las fronteras de grano.

Medición de la fotorrespuesta

Básicamente se hicieron dos tipos de experimentos fotoconductivos: 1) manteniendo constante la iluminación, lo que se conoce como fotoconductividad DC; 2) iluminando por medio de pulsos producidos a través de un pulsador óptico ("chopper"), denominada fotoconductividad AC. Para la iluminación se empleó una lámpara de tungsteno-halógeno de 100 W, un monocromador ISA-20 y un sistema óptico para enfocar el haz en la muestra. El rango de longitudes de onda fue de 400 a 1100 nm y las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente. El espectro de la lámpara fué calibrado empleando una termopila. El voltaje de polarización fue de 20 V.

RESULTADOS

Fotorrespuesta DC

En la figura 1 se muestra un espectro típico de fotorrespuesta DC para las películas delgadas de CdTe. Al reducirse la longitud de onda el ascenso gradual de la fotorrespuesta se observa a partir de los 950 nm, presentando un máximo alrededor de 790 nm, asociado con el ancho de la banda prohibida (BP). El inicio de la fotorrespuesta alrededor de 950 nm, lo que corresponde a energías por debajo de la BP, se atribuyó a la existencia de niveles dentro de dicha banda, originados por imperfecciones de la red y por estados asociados con colas de Urbach [10]. La señal observada para longitudes de onda mayores a 950 nm fue ocasionada por el segundo orden de la luz azul-verde del monocromador y no se trata de excitación por fotones de baja energía. Entre los 750 y 500 nm se observaron diversas estructuras cuya intensidad varió de muestra a muestra y que en

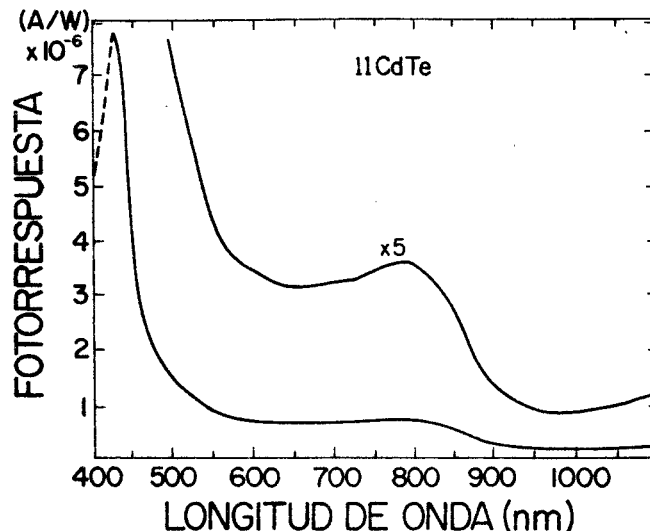


Fig. 1. Espectro de fotorrespuesta DC. Típicamente se presentaron tres estructuras: i) Una banda asociada con la BP; ii) un hombro alrededor de 520 nm, atribuido a la transición $E_0 + \Delta_0$; y iii) una región de alta sensibilidad entre 400 y 550 nm.

algunos espectros resultaron casi imperceptibles. Entre ellas se destacó un pequeño hombro alrededor de los 520 nm (2.38 eV) el cual coincide con la transición $E_0 + \Delta_0$ [11]. Fuera de la transición anterior, en la región mencionada no se han reportado transiciones ópticas importantes para el CdTe y el origen de las estructuras presentes en los espectros de fotoconductividad no es claro. Finalmente, se puede observar que las películas presentaron un gran aumento en la sensibilidad en la región entre 500 y 400 nm. Esta característica no ha sido reportada previamente y probablemente está relacionada con fenómenos de recombinación superficial [12]. Debido a que el sistema óptico deja de funcionar apropiadamente alrededor de los 450 nm, no fué posible determinar la posición del máximo de la fotosensibilidad en la región de altas energías. Actualmente se trabaja en la modificación del sistema experimental para el estudio de esta región.

En la figura 2 se muestran curvas de fotorrespuesta DC antes y después del tratamiento térmico representativas para todas las películas estudiadas. En la misma figura, estas curvas se comparan con el espectro de una muestra monocristalina. Al comparar los espectros de las películas delgadas de CdTe antes y después del recocido se observó que la mayoría de las muestras con tratamiento térmico presentaron una mejor definición del máximo asociado con la BP así como su corrimiento hacia menores energías, resultando en mejor acuerdo con los valores reportados para cristales. Este corrimiento ha sido observado en experimentos de absorción y de fotorreflectancia y ha sido asociado a los siguientes mecanismos [7,8]: 1) Transformación de la fase metaestable hexagonal a la cúbica debido al tratamiento tér-

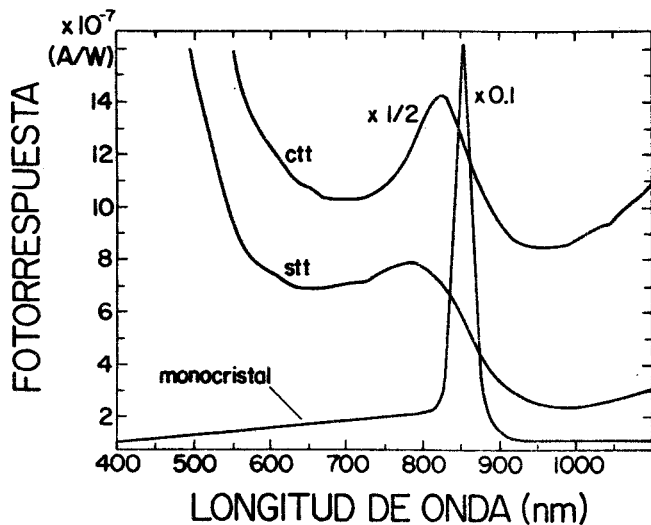


Fig. 2. Fotorrespuesta DC antes y después del tratamiento térmico. La mayoría de las películas tratadas observaron la misma tendencia: mejor definición del máximo alrededor de la BP acompañado de un pequeño corrimiento hacia menores energías.

mico; se espera que el valor del ancho de BP de la fase hexagonal sea mayor que el de la cúbica. 2) Efectos cuánticos de tamaño. Debido a que las películas presentaron crecimiento columnar con diámetros de las columnas de unas decenas a cientos de angstroms, las fronteras de grano forman barreras de potencial que producen confinamiento de hoyos y de electrones. Con el recocido el tamaño de grano aumenta y los efectos cuánticos de tamaño se reducen. 3) Efectos de tensión entre el substrato y la película [9]. Debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del CdTe y el vidrio Corning (es menor para el CdTe), el enfriamiento después del crecimiento provoca que la película se encuentre bajo el efecto de esfuerzos biaxiales, los cuales modifican el valor de la BP. El recocido de las películas podría contribuir al relajamiento de dichas tensiones.

No se observó una clara correlación entre la posición del máximo asociado a la banda prohibida en los espectros de fotoconducitividad DC y la temperatura de crecimiento de las películas.

Fotorrespuesta AC

La figura 3 muestra espectros característicos obtenidos mediante la excitación óptica con pulsos a una frecuencia de 86Hz. Esta técnica permitió realzar algunas estructuras apenas perceptibles en el régimen DC. Este fue el caso del hombro asociado con la transición $E_0 + \Delta_0$ que ahora se nota más claramente. Para el caso mostrado la fotorrespuesta después del tratamiento térmico fue aproximadamente un orden de magnitud menor que antes del reco-

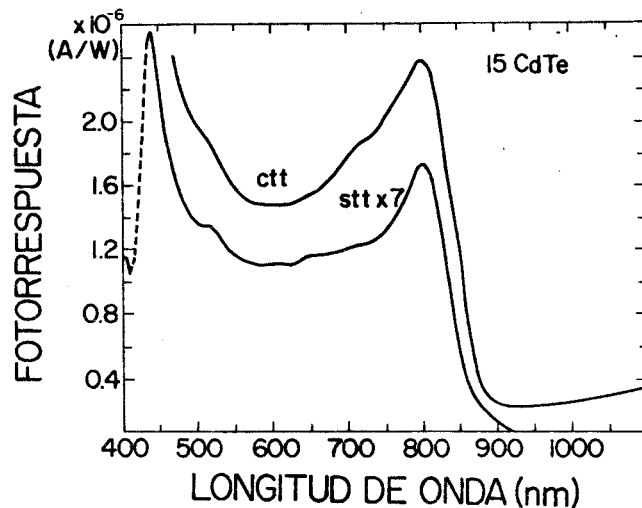


Fig. 3. Mediante la fotorrespuesta AC fue posible realzar el hombro asociado con la transición $E_0 + \Delta_0$. En el caso mostrado la sensibilidad disminuyó con el tratamiento térmico.

cido. Sin embargo, la magnitud de la fotorrespuesta antes y después del recocido no obedeció un patrón de comportamiento definido ni alguna correlación con los parámetros de crecimiento. Así tenemos, por ejemplo, que para la película 22CdTe la magnitud de la fotocorriente alrededor de la banda prohibida prácticamente no cambió, Fig. 4. En contraste en la región de menores longitudes de onda la sensibilidad aumentó alrededor de tres veces después del recocido. Este tipo de comportamiento fue más frecuente. Lo anterior es indicativo de que son diferentes los mecanismos que participan en los procesos fotoconductorivos a bajas y altas energías. El estudio de las curvas de fotorrespuesta en función

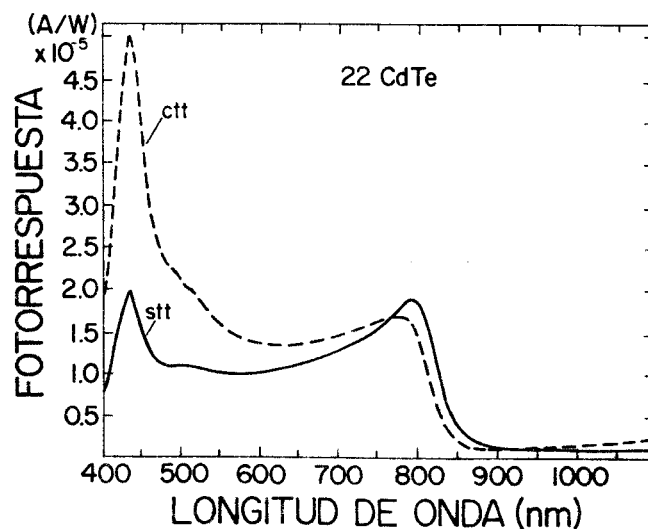


Fig. 4. El efecto del recocido fue diferente para la región alrededor de la BP y la correspondiente a mayores energías, lo que sugiere mecanismos distintos en cada región.

de la frecuencia de excitación también indicó que las regiones de alta y baja energía se comportan en forma diferente [13].

Tiempos de respuesta y de decaimiento

Al realizar las medidas de fotoconductividad DC se observó que era necesario esperar un cierto tiempo para que la fotocorriente alcanzara valores estables. Estos tiempos eran de varios minutos, lo cual era una clara evidencia de la presencia de trampas profundas que se llenaban durante la etapa inicial de iluminación. Con el objeto de determinar los tiempos de respuesta de las películas éstas se mantenían en lo oscuro por períodos largos (horas o días), después se iluminaban súbitamente y el aumento en la fotocorriente era registrado a través de un graficador x-t. Para determinar el tiempo de decaimiento de la fotocorriente se procedió en forma inversa: después de largos períodos de iluminación ésta era interrumpida abruptamente. La determinación de los tiempos respectivos fue realizada a través del ajuste por mínimos cuadrados de las curvas obtenidas a modelos de tipo exponencial:

$$I = I_{\infty} [1 - \exp(-t/\tau_d)]$$

para la respuesta e

$$I = I_0 \exp(-t/\tau_d)$$

para el decaimiento. Las curvas fueron medidas en la longitud de onda correspondiente al máximo en el región de la BP. Los valores obtenidos cayeron en amplias franjas de variación. Para el caso de la respuesta a la iluminación se obtuvieron tiempos entre 100 y 170 seg. En la figura 5 se ilustra la curva empleada para los cálculos y el ajuste obtenido. La región

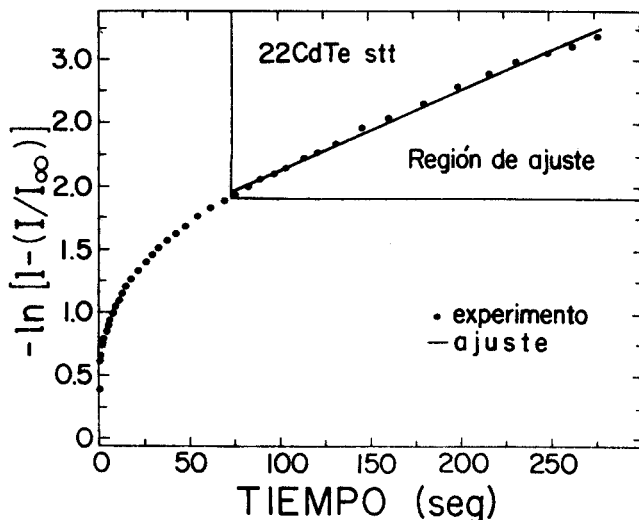


Fig. 5. Curva de respuesta para la fotocorriente. La presencia de una distribución de niveles de atrapamiento a diferentes profundidades se manifiesta en el comportamiento inicial. El recuadro ilustra el ajuste de la respuesta a un modelo exponencial para un nivel de atrapamiento profundo.

correspondiente a tiempos cortos no se ajusta adecuadamente a un comportamiento exponencial. Esto es atribuido a la presencia de una distribución de niveles de trampas en la BP que se van llenando simultáneamente durante la etapa inicial de iluminación. Posteriormente niveles más profundos y localizados se llenan dando lugar a un comportamiento que se ajusta más adecuadamente a un modelo exponencial con un solo tiempo característico como se muestra en el recuadro de la figura. Para el caso del decaimiento de la fotocorriente se observaron tiempos en dos rangos más o menos definidos: uno entre 6 y 20 seg y el otro entre 100 y 250 seg. Estos resultados nuevamente nos indican la presencia de niveles profundos de atrapamiento. Como en el caso de las curvas de respuesta, también se observó que para tiempos cortos las curvas no se ajustaban adecuadamente al decaimiento exponencial.

La presencia de trampas profundas también fue revelada a través de un comportamiento peculiar de las películas cuando eran medidos los espectros de fotoconductividad: la forma e intensidad de los espectros eran ligeramente diferentes si las mediciones eran realizadas de menor a mayor longitud de onda o si se hacían en sentido inverso. En la figura 6 se puede observar que el espectro obtenido al proceder de menores a mayores longitudes de onda presenta una mejor definición y mayor intensidad alrededor de la BP. Esto puede ser asociado al hecho de que cuando energía la luz incidente se acerca a la banda prohibida es más fuertemente absorbida, produciendo una mayor cantidad de pares electrón-hoyo, y como las trampas ya están llenas, pocos portadores son atrapados en esos niveles. Además, se puede pensar que

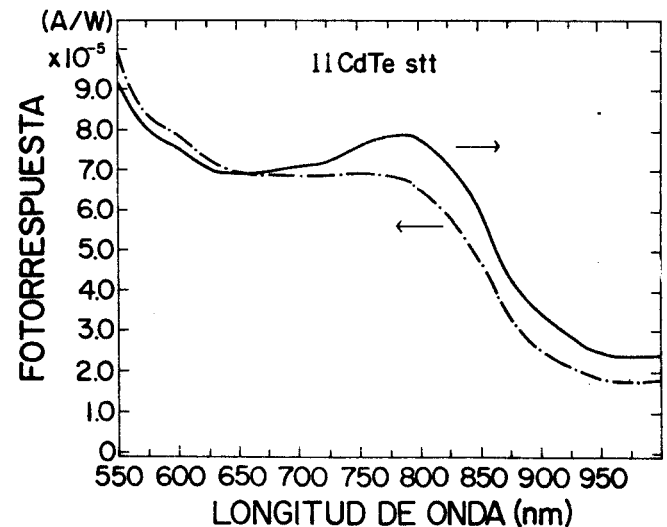


Fig. 6. Diferencia en la forma e intensidad de la fotorrespuesta como función de la dirección de barrido (se señala con flechas) en longitud de onda. Esta variación es atribuida a la presencia de niveles de atrapamiento profundos.

los portadores que son liberados por trampas profundas y que se vacían lentamente también están contribuyendo a la fotocorriente. Por el contrario, al disminuir la longitud de onda y acercarse a la BP, muchas de las trampas están todavía vacías y muchos de los portadores generados son atrapados y por lo tanto no contribuyen a la fotocorriente.

CONCLUSIONES

Mediciones de resistividad de películas delgadas de CdTe indicaron que ésta se reduce ligeramente después del tratamiento térmico, lo que se relaciona con el aumento en el tamaño de grano. Los espectros de fotorrespuesta DC y AC mostraron una banda centrada alrededor de la BP; una subida intensa de la fotorrespuesta entre 400 y 550nm y un pequeño hombro alrededor de 520nm en coincidencia con la transición $E_0 + \Delta_0$. Este hombro fue más evidente en experimentos de fotoconductividad AC. Después del recocido la mayoría de los espectros mostraron un corrimiento del máximo asociado con la BP hacia menores energías, en acuerdo con experimentos de absorción y fotorreflectancia reportados anteriormente en las mismas películas. Se midieron tiempos de respuesta y decaimiento de la fotocorriente de decenas a centenas de segundos, asociados con niveles profundos de atrapamiento. A la existencia de estos niveles profundos fue atribuida la diferencia observada en los espectros como función de la dirección del barrido en longitud de onda. Experimentos adicionales que permitan identificar el origen y la posición energética de los niveles de atrapamiento están siendo realizados.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue parcialmente apoyado por CONACyT a través del proyecto PAP-AE-77/88. MGR agradece el financiamiento del CONACyT para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

1. J. J. Lofferski, J. Appl. Phys. 27, 77 (1956).
2. M. B. Das, S. V. Krishnaswamy, R. Petkie, M. Elmuradi, Solid-State Electron 27, 329 (1984).
3. F.G. Courreges, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, J. Appl. Phys., 51, 175(1980).
4. R.A. Reynolds, J. Vac. Sci. Technol. A7, 269(1989).
5. I. Hernández-Calderón, J. L. Peña y S. Romero, en Surface Science Lectures, editado por G. R. Castro y M. Cardona (Springer, Berlin, (1987) p. 56.
6. I. Hernández-Calderón, S. Jiménez-Sandoval, J. L. Peña y V. Sailer, J. of Crystal Growth, 86, 396 (1988).

7. M. Meléndez-Lira, S. Jiménez-Sandoval, I. Hernández-Calderón, J. Vac. Sci. Technol. A7, 1428(1989).
8. M. Meléndez-Lira, S. Jiménez-Sandoval, I. Hernández-Calderón, Proc. 4th. Brazilian School of Semiconductor Physics, Belo Horizonte, 1989, en prensa.
9. S. Jiménez-Sandoval, Tesis de Doctorado, CINVESTAV, México, 1989.
10. F. Urbach, Phys. Rev. 92, 1324 (1953).
11. M. Cardona, K.L. Shaklee, F.H. Pollak, Phys. Rev. 154, 696(1967).
12. H.B. DeVore, Phys. Rev. 102, 86(1956).
13. M. García-Rocha, tesis de Maestría, CINVESTAV, 1989; M. García-Rocha, I. Hernández-Calderón, a ser publicado.