

Medición de tiempos de atrapamiento en películas de CdTe mediante fotoconductividad AC y DC

M. García-Rocha, I. Hernández-Calderón

Departamento de Física

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN

Apdo. postal 14-740, México 14, 07000, D.F.

Se crecieron películas delgadas de CdTe mediante la técnica de erosión catódica a temperaturas de sustrato entre 70 y 230 °C. Presentamos los resultados de experimentos de fotoconductividad DC y AC con los que se midieron tiempos de atrapamiento de diversos niveles profundos. En el modo DC, se midieron el ascenso y el decaimiento de la fotocorriente como función del tiempo para una longitud de onda fija alrededor de E_g . Los datos, ajustados a un comportamiento exponencial, proporcionaron tiempos de atrapamiento asociados a niveles profundos, los valores típicos fueron de 1 a 100 seg. Para el modo AC se presenta un modelo basado en un comportamiento temporal exponencial de la población de portadores en exceso. Este modelo se empleó para estudiar la fotocorriente en función de la frecuencia de pulsado del haz, proporcionando tiempos de atrapamiento del orden de 10^2 mseg, asociados a niveles menos profundos.

INTRODUCCION.

El tiempo que los portadores de carga (electrones en la banda de conducción y hoyos en la de valencia) requieren para transitar de un electrodo a otro en un proceso de conducción eléctrica es de importancia relevante debido a que es una de las características que determinan la eficiencia de un material semiconductor que ha de ser empleado en la fabricación de celdas solares y de diversos dispositivos optoelectrónicos [1]. Este tiempo puede ser modificado a partir de la adición de niveles dentro de la banda prohibida (BP). Dependiendo de su profundidad respecto del nivel de Fermi, los niveles podrán comportarse como centros de recombinación o de atrapamiento. Estos niveles juegan un papel importante en las películas delgadas de CdTe que aquí se estudian.

Las capas CdTe fueron crecidas por el método de erosión catódica en un sistema estándar tipo diodo (diode rf sputtering). Estas películas presentan estructura granular y/o columnar, dependiendo de los parámetros de crecimiento, de modo que contienen una gran cantidad de defectos estructurales y una alta densidad de fronteras de grano. En el presente artículo se presentan valores para los tiempos de atrapamiento calculados a partir de dos técnicas: a) Fotoconductividad DC, en la que se analizan curvas del ascenso y del decaimiento fotoconductor, y, b) Fotoconductividad AC, en la que se estudia la

fotocorriente en función de la frecuencia de modulación, analizando los resultados experimentales a través del empleo de un modelo que aquí se presenta. Los tiempos calculados con esas técnicas fueron atribuidos a niveles de atrapamiento profundos para el modo DC y poco profundos en el modo AC.

DETALLES EXPERIMENTALES

Se crecieron películas delgadas policristalinas de CdTe mediante la técnica de erosión catódica con potencia de radiofrecuencia, sobre sustratos de vidrio Corning 7059, a temperaturas entre 70 y 250 °C. Mayores detalles acerca de su caracterización química y estructural se pueden hallar en las referencias 1, 3 y 4. Para los experimentos de fotoconductividad se colocaron contactos óhmicos de grafito coloidal en la configuración lateral, trabajando típicamente con un voltaje de polarización de 20V. Como fuente de excitación se utilizó luz de una lámpara de tungsteno halógeno de 100 W pasada a través de un monocromador de 25 cm sintonizado a una energía cercana al ancho de la BP de las muestras ($E_g \sim 1.5$ eV). Dos tipos de experimentos fueron realizados: a) en el modo DC se midió el ascenso y el decaimiento de la fotoconductividad como función del tiempo; b) en el modo AC se midió la fotocorriente como función de la frecuencia de modulación de los pulsos de luz. En el modo DC el ascenso de la corriente se midió a partir

del instante en que se inicia la excitación continua con luz monocromática; mientras que el decaimiento fué registrado a partir del momento en que se interrumpe la iluminación. En ambos casos, debido a la lentitud con que ocurren esos procesos, la corriente fue medida con un electrómetro Keithley (mod. 610C). El tratamiento de los datos fue llevado a cabo considerando un comportamiento de tipo exponencial del aumento y disminución de la señal. Para el modo AC se midió la variación de la fotocorriente en función de la frecuencia de los pulsos de luz producidos por un pulsador mecánico (chopper); la fotocorriente se midió indirectamente utilizando un amplificador sensible a la fase (Lock-in). Los datos fueron analizados por medio de un modelo que se presenta más adelante, basado también en un comportamiento exponencial del ascenso y descenso de la fotocorriente. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

FUNDAMENTOS TEORICOS DE LOS MODELOS EMPLEADOS.

Fotoconductividad DC.

La existencia de niveles discretos bien definidos dentro de la banda prohibida permite escribir las ecuaciones para la evolución temporal del exceso de portadores como [2]:

$$\frac{dn}{dt} = F - an \quad (1)$$

para el ascenso, y

$$\frac{dn}{dt} = -bn \quad (2)$$

para el decaimiento; donde F representa la velocidad de generación de pares electrón hueco, n es la densidad de portadores y las constantes a y b son características para cada caso. Dado que la fotocorriente está directamente relacionada con el exceso de portadores libres, tendremos

$$\Delta I(t) = I_{\infty} [1 - \exp(-t / \tau_a)] \quad (3)$$

para el ascenso, y

$$\Delta I(t) = I_{\infty} \exp(-t / \tau_d) \quad (4)$$

para el descenso, donde τ_a representa el tiempo característico de ascenso y τ_d el de descenso.

Fotoconductividad AC.

La medición de tiempos de vida de portadores, por medio del ajuste de valores tomados de curvas de fotocorriente AC como función de la frecuencia de modulación, ha sido llevada a cabo por otros autores utilizando un modelo debido a Ryvkin [5, 6, 7]. Dado el interés que teníamos en aplicar esta técnica, y que no encontramos en la literatura las hipótesis bajo las cuales se obtuvo la expresión de Ryvkin, hemos desarrollado un modelo sencillo para la interpretación de la evolución de la intensidad de la fotocorriente con la frecuencia de modulación que presentamos a continuación.

Consideremos nuevamente las ecuaciones (3) y (4) que describen la evolución temporal de la fotocorriente durante los períodos de iluminación y de obscuridad; basados en ellas analizaremos la variación de la señal en función de la frecuencia con que se envían los pulsos de luz. De acuerdo con las condiciones experimentales, supondremos que: a) la variación de la fotocorriente obedece las relaciones (3) y (4); b) la iluminación es uniforme y, c) los pulsos son cuadrados. Sean t_1 y t_2 los tiempos bajo iluminación y obscuridad, respectivamente, de tal manera que $T = t_1 + t_2$ es el período total. Si inicialmente la muestra se encuentra bajo obscuridad, las ecuaciones (3) y (4) describirán la evolución de la señal durante el primer período. Entonces, la fotocorriente máxima será

$$I(t_1) = I_{\infty} [1 - \exp(-t_1 / \tau_a)] \quad (5)$$

Mientras que la fotocorriente mínima estará dada por:

$$I(T) = I(t_1) \exp(-t_2 / \tau_d) \quad (6)$$

La diferencia entre las fotocorrientes máxima y mínima es entonces

$$\Delta I = I_{\infty} [1 - \exp(-t_1 / \tau_a)] [1 - \exp(-t_2 / \tau_d)] \quad (7)$$

Continuando con este razonamiento podemos llegar a las siguientes relaciones para el N-ésimo período:

$$I[(N-1)T + t_1] = I_{\infty} [1 - \exp(-t_1 / \tau_a)] \times \sum_{n=0}^{N-1} \exp(-nt_2 / \tau_a) \exp(-nt_2 / \tau_d) \quad (8)$$

y:

$$I(NT) = I[(N-1)T + t_1] \exp(-t_2 / \tau_d) \quad (9)$$

Así:

$$\Delta I(NT) = I_{\infty} [1 - \exp(-t_1 / \tau_a)] [1 - \exp(-t_2 / \tau_d)] \times$$

$$\frac{1 - [\exp(-t_1 / \tau_a) \exp(-t_2 / \tau_d)]^N}{1 - \exp(-t_1 / \tau_a) \exp(-t_2 / \tau_d)} \quad (10)$$

donde $\Delta I(N)$ representa la amplitud pico a pico de la variación de la fotocorriente al tiempo NT ; hemos supuesto $N \gg 1$. Consideremos ahora diversas posibilidades dependiendo de la razón entre los tiempos característicos de ascenso y de descenso con el período T . La figura 1 representa el caso en que $\tau_a \ll T$ y $\tau_d \gg T$ con $t_1 = t_2 = T/2$. Dado que la diferencia entre el máximo y mínimo de fotocorriente para el período N-ésimo es la misma que para el primer período, ΔI está dada por medio de la ecuación (7). Tomando las aproximaciones para las exponenciales ΔI estará dada por:

$$\Delta I = I_{\infty} \frac{t_2}{\tau_d} \quad (11)$$

Similarmente, si $\tau_a \gg T$ y $\tau_d \ll T$ obtenemos, de la misma ecuación (7):

$$\Delta I = I_{\infty} \frac{t_1}{\tau_a} \quad (12)$$

Cuando ambos tiempos característicos son mucho menores que el período T , el valor de ΔI será igual al de

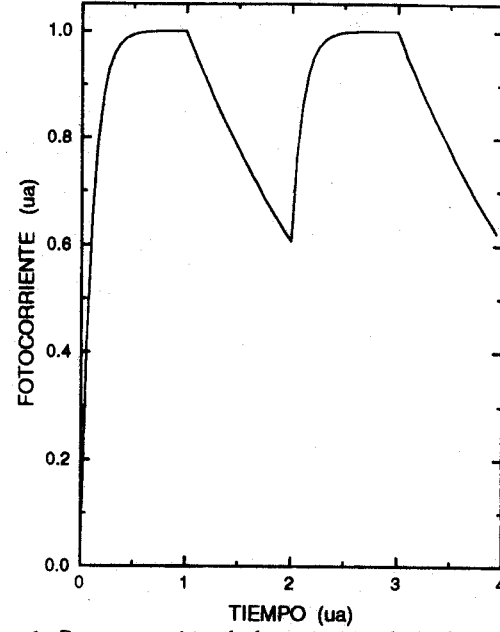


Figura 1. Representación de la variación de la fotocorriente para el caso $\tau_a \ll T$ y $\tau_d \gg T$. Consideramos un comportamiento exponencial. Los tiempos de iluminación y de oscuridad son iguales (arbitrariamente $T=2$).

I_{∞} , ya que la fotocorriente logra alcanzar sus niveles de estado estacionario y de oscuridad.

Finalmente, para el caso en que tengamos $\tau_a, \tau_d \gg T$, ΔI dependerá del número de períodos que hayan transcurrido, por lo que su valor estará dado por la ecuación (10). Aproximando las exponenciales, considerando sus respectivos desarrollos en serie, tendremos:

$$\Delta I \approx I_{\infty} \frac{t_1 t_2}{\tau_a \tau_d} \frac{1}{1 - \exp(-t_1 / \tau_a) \exp(-t_2 / \tau_d)} \approx I_{\infty} \frac{t_1 t_2}{\tau_a \tau_d} \frac{1}{(t_1 / \tau_a) + (t_2 / \tau_d)}$$

que se puede escribir como

$$\Delta I = I_{\infty} \frac{t_1 t_2}{t_1 \tau_d + t_2 \tau_a} \quad (13)$$

Antes de pasar a la siguiente sección escribiremos las ecuaciones (11) a (13) en términos de la frecuencia, ν del haz pulsado y supondremos, como usualmente

ocurre, que los tiempos de iluminación y de oscuridad son iguales, es decir $t_1 = t_2 = T/2 = 1/2v$.

Si $\tau_a \ll T$ y $\tau_d \gg T$:

$$\Delta I = \frac{I_\infty}{2v\tau_d} \quad (11a)$$

Si $\tau_a \gg T$; $\tau_d \ll T$:

$$\Delta I = \frac{I_\infty}{2v\tau_a} \quad (12a)$$

Si $\tau_a, \tau_d \gg T$:

$$\Delta I = \frac{I_\infty}{2v(\tau_a + \tau_d)} \quad (13a)$$

esta última ecuación también podría ser obtenida de la expresión de Ryvkin [5-7].

RESULTADOS Y DISCUSION

Fotoconductividad DC.

La figura 2 presenta el ascenso y decaimiento de la fotocorriente para un tiempo de 12 seg en una de las muestras analizadas. Considerando un comportamiento exponencial podemos hacer el ajuste de ambas curvas aplicando las ecuaciones (3) y (4) de la sección anterior. Para esta película $I_\infty = 1.61$ nA. En ambos casos fue posible aplicar el ajuste para varios intervalos de tiempo, con lo que fueron hallados diferentes valores para los tiempos característicos. Para la curva ascendente obtuvimos $\tau_a = 1.5, 4.8, 11.2$ y 27 seg, este último ajuste se ilustra en el recuadro superior. Para la curva descendente los ajustes resultaron en $\tau_d = 1.1, 4.7, 12.9, 24$ y 41 seg; el recuadro inferior ilustra el ajuste para $\tau_d = 24$ seg. Si bien, es más común el asociar los tiempos característicos de descenso con la presencia de niveles de atrapamiento, la buena correspondencia entre los ajustes para ambas curvas viene a reafirmar la existencia de niveles de atrapamiento bien definidos, que dominan el

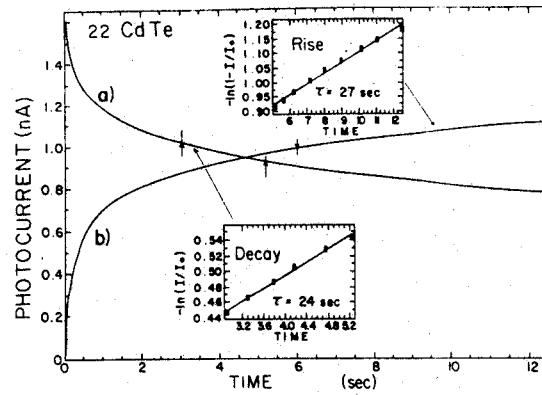


Figura 2. Curvas experimentales de a) ascenso y b) decaimiento de la fotocorriente DC alrededor de E_g . En los recuadros se muestran las gráficas semilogarítmicas de los datos experimentales para dos regiones arbitrarias, considerando el comportamiento exponencial de la fotocorriente.

comportamiento transitorio de la fotocorriente. Dada la naturaleza de nuestras películas, es de esperar que estos niveles tengan su origen en la gran cantidad de defectos estructurales. Otros ajustes fueron hechos para tiempos mayores de medición, hasta de 5 min, con los que se calcularon tiempos de varias centenas de segundos: a tiempos mayores, corresponden niveles de atrapamiento más profundos, estos resultados serán reportados en otra comunicación [8]. La técnica de decaimiento fotoconductorivo podría también ser aplicada para la medición de tiempos de vida de portadores [9], los cuales son mucho más cortos que los aquí reportados. Sin embargo, las altas resistividades de las películas (del orden de $10^7 \Omega\text{-cm}$) resultan en fotocorrientes muy pequeñas, impidiendo su medición usando técnicas simples, por ejemplo, a través de un osciloscopio.

Fotoconductividad AC

La técnica de fotoconductividad AC ha sido empleada para la detección de niveles de atrapamiento y de impurezas a partir de las curvas de fotorrespuesta espectral obtenidas a diferentes frecuencias de modulación [10], así como para la medición del tiempo de vida de los portadores de carga en algunos materiales [6]. En este trabajo realizamos medidas de la fotorrespuesta alrededor de E_g en el rango de frecuencias de 4 a 250 Hz. La figura 3 muestra la disminución de la fotocorriente en función del aumento de la frecuencia. La figura 4 corresponde al ajuste de los datos usando las relaciones de la sección anterior,

$\Delta I/I$ vs $(1/2\nu)$, para los puntos entre 65 y 250 Hz. Para esta película $I_{\infty} = 0.15$ nA y el valor obtenido para τ fue de 362 mseg. Este tiempo es mayor que $1/2\nu$ para el rango de frecuencias empleado, por lo que si consideramos que representa el caso $\tau_a, \tau_d \gg T$ y suponemos que $\tau_a \approx \tau_d$, tendremos el caso ilustrado por la ecuación (13a), por lo tanto $\tau_a \approx \tau_d = 181$ mseg. El acuerdo de los datos experimentales con el modelo propuesto nos indica la presencia de niveles de atrapamiento bien definidos y menos profundos que aquellos que fueron detectados mediante las curvas de ascenso y de decaimiento fotoconductorivo DC. La determinación de las energías de dichos niveles dentro de la banda prohibida requiere de experimentos a baja temperatura, tales como la medición de corrientes térmicamente estimuladas [2], o de fotorrespuesta AC a baja temperatura y/o empleando diferentes frecuencias de modulación. Estos experimentos están en desarrollo.

CONCLUSIONES

Se determinaron los procesos de excitación y decaimiento fotoconductorivo de películas delgadas

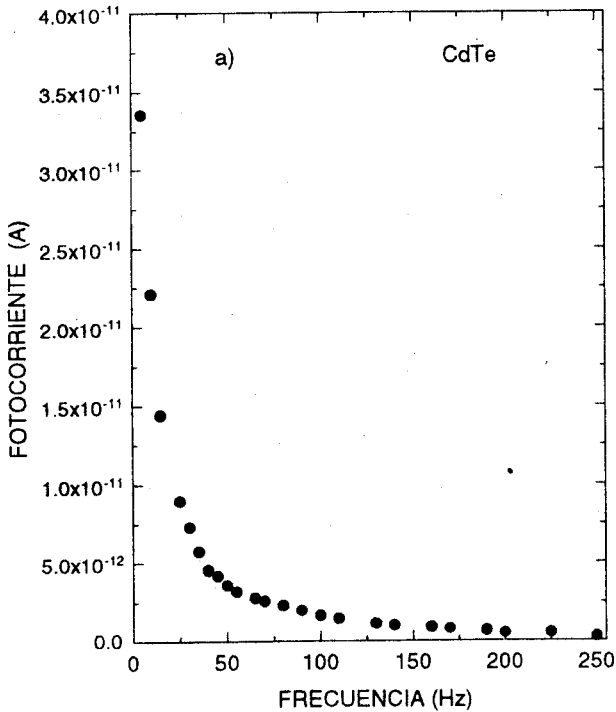


Figura 3. Fotorrespuesta AC como función de la frecuencia de los pulsos de luz en el rango entre 4 y 250 Hz

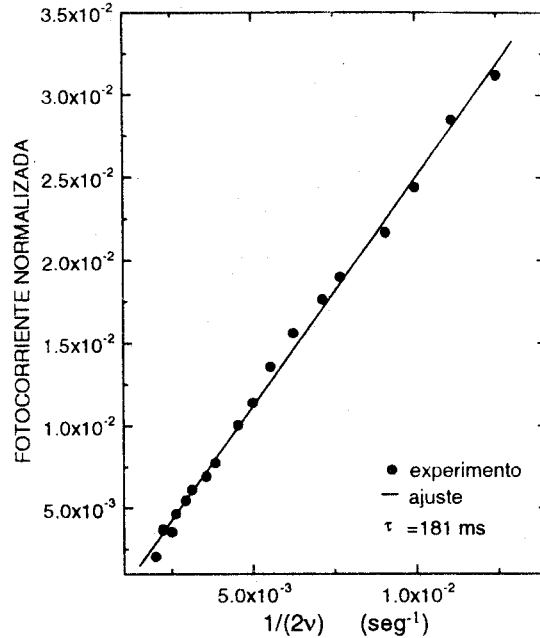


Figura 4. Fotorrespuesta AC como función de la frecuencia de los pulsos de luz. Se ajustaron los valores de la Fig. 3 en el rango de 40 a 250 Hz.

semiconductoras de CdTe crecidas por erosión catódica a través de experimentos de fotoconductorividad AC y DC. Los resultados fueron interpretados empleando modelos que suponen i) la existencia de niveles de atrapamiento discretos dentro de la banda prohibida y, ii) que los procesos de excitación y decaimiento pueden ser explicados por modelos exponenciales. Los ajustes a los datos experimentales empleando esos modelos fueron bastante satisfactorios. Para el caso de fotoconductorividad DC, las curvas de decaimiento y de excitación en el rango de 0 a 12 seg proporcionaron valores semejantes en el rango de -1.1 a -27 seg, indicando que los mismos niveles de atrapamiento participan en ambos procesos, como sería de esperarse. En el caso de fotoconductorividad AC, el análisis de la reducción de la intensidad con la frecuencia en el rango de 65 a 250 Hz proporcionó un valor único de ~ 181 mseg, el cual se asocia a un nivel de trampa poco profundo. El hecho de que se pudieron observar tiempos bastante definidos por las dos técnicas es una clara indicación de que, a pesar de que las películas contienen una gran cantidad de defectos estructurales, sólo pocos de ellos son eléctricamente activos. Con el objeto de determinar las energías de esos niveles en la banda prohibida, experimentos adicionales como función de la temperatura están en proceso.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento de CONACyT para el desarrollo parcial de este proyecto y la ayuda técnica de Angel Guillén. MGR agradece al CONACyT por una beca doctoral.

REFERENCIAS

1. M. García-Rocha, I. Hernández-Calderón y E. López-Cruz, *Superficies y Vacío* 1, 92 (1989).
2. R. H. Bube, en *Photoconductivity in Solids*, R. E. Krieger Publ. Co., Inc., Huntington, N.Y. 1978.
3. M. Meléndez-Lira, S. Jiménez-Sandoval, I. Hernández-Calderón, *J. Vac. Sci. Technol.* A7, 1428(1989); S. Jiménez-Sandoval tesis de Doctorado CINVESTAV, México (1989)
4. I. Hernández-Calderón, S. Jiménez-Sandoval, J. L. Peña y V. Sailer, *J. Cryst. Growth* 86, 396, (1988).
5. S. M. Ryvkin, *Soviet Phys. -J. exper. theor. Phys.* 20, 139(1950).
6. D. D. Eley, S. Kinnear y M. R. Willis, *Phys. Stat. Sol. (b)* 105, 677 (1981).
7. E. Lopez-Cruz, J. González-Hernández, D. D. Allred, W. P. Allred, *J. Vac. Sci. Technol.* A8, 1934(1990).
8. M. García-Rocha, I. Hernández-Calderón, a ser publicado.
9. R. G. Praat, J. Hewett, P. Capper, C. L. Jones y N. Judd, *J. Appl. Phys.* 60, 2377 (1986).
10. J. P. Lascary, J. Calas, F. E. Daraz, M. Averous, R. Triboulet y E. Janik, *J. Cryst. Growth* 72, 393 (1985).