

# ESPECTROSCOPIA DE TRANSITORIOS DE VACIADO DE NIVELES PROFUNDOS ENSANCHADOS EN CdTe

G. Meyer\*

Departamento de Investigación Aplicada Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica  
(8400) San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

La presencia de impurezas, defectos y/o tensiones es la responsable de la existencia de niveles profundos en el gap de los semiconductores. Cuando existe una elevada concentración de ellos, su interacción mutua puede producir el ensanchamiento de dichos niveles con la consecuente formación de una banda. Presentamos un estudio de mediciones de espectroscopía de transitorios de vaciado de niveles profundos (DLTS) en niveles engrosados en forma gaussiana, ubicados en el gap de CdTe. Las simulaciones de mediciones de DLTS predicen: transitorios no-exponenciales, corrimientos y deformaciones de los espectros de DLTS, valores de energías de activación menores que el centro de la banda y estimaciones de secciones eficaces de captura superiores a la dada. Ejemplificamos presentando el resultado de una medición real de una trampa generada por el dopado de CdTe con cloro.

## I. INTRODUCCIÓN

La técnica de espectroscopía de transitorios de vaciado de niveles profundos (DLTS) es una de las más poderosas para la determinación y caracterización de niveles profundos ubicados en el gap de los semiconductores<sup>1</sup>. Estos niveles que aparecen por la presencia de impurezas y/o defectos, deseados o no, pueden modificar el comportamiento de los dispositivos (detectores de radiación, celdas solares, etc.) preparados con los semiconductores que los albergan.

El análisis usual de las mediciones de DLTS se basa en la hipótesis de despreciar la interacción entre defectos, suponiendo que los mismos pueden caracterizarse por la asociación de un único nivel energético con degeneración igual a su densidad. Obviamente esta aproximación falla cuando uno trata con materiales con un alto grado de desorden (p.e.: aleaciones semiconductoras) o una elevada concentración de defectos. En estos casos los niveles energéticos asociados no son coincidentes sino que forman una distribución en el gap de las bandas del semiconductor. Una primera aproximación al tratamiento del complejo problema que se presenta se consigue suponiendo que las interacciones generan una distribución simétrica de niveles centrada en la energía asociada a defectos no-interactuantes  $E_0$ .

El estudio de los niveles profundos ensanchados (NPE) ha permitido comprender resultados de mediciones efectuadas en aleaciones semiconductoras y amorfos. Kaniewska y Kaniewski<sup>2</sup> expli-

caron la observación de transitorios no-exponenciales y, Omling *et al.*,<sup>3</sup> estudiaron los cambios en la forma de la señal de DLTS con la temperatura, ambos para  $GaAs_{1-x}P_x$ .

La energía de activación obtenida del análisis usual de espectros de DLTS<sup>1</sup> en NPE,  $E_m$ , en general difiere del valor medio  $E_0$ . Das *et al.*,<sup>4</sup> fueron los primeros en estudiarlo, aplicado al nivel E-3 del  $GaAs_{1-x}Sb_x$  y a  $a:Si:H$  utilizando distribuciones gaussianas centradas en  $E_0$ . Sus resultados predecían valores de  $E_m$  mayores (hasta 30%) que  $E_0$  para NPE con distribuciones con ancho medio a media altura de 0.6 veces  $E_0$ .

En éste trabajo analizamos la influencia que una distribución gaussiana en NPE ubicados en el gap de CdTe tiene en la determinación de la energía de activación y sección eficaz de captura de esos niveles. Los resultados de simulaciones por computadora son comparados con mediciones experimentales efectuadas utilizando películas de CdTe policristalino dopadas en exceso con Cl (defectos tipo  $Cl_{Te}$ ).

## II. SIMULACIONES DE DLTS

Supongamos  $N_i$  niveles profundos separados en energía una distancia  $E$  del borde de la banda con la que intercambian. Muchas de las técnicas de DLTS (PITS, PICTS, DLDS, etc.) se basan en el análisis de los transitorios de las corrientes,  $I(t)$ , generadas por el vaciado de éstos niveles posterior

\* Investigador C.N.E.A.

a una excitación externa (pulsos de tensión o iluminación). En general la forma de estos transitorios puede ser descrito mediante<sup>5</sup>:

$$I(t) = I(\infty) + I_0 e_x e^{-e_x t} \quad (1.a)$$

$$i(t) = \frac{I(t) - I(\infty)}{N_t} = i_0 e_x e^{-e_x t} \quad (1.b)$$

con:

$$e_x = C \sigma_x T^2 e^{\frac{E_0}{kT}} \quad (2)$$

$i(t)$  es la corriente de transitorio generada por cada uno de los  $N_t$  niveles que actúan como trampa de portadores tipo  $x$  ( $n$  ó  $p$ ), con coeficiente de emisión  $e_x$  y sección eficaz de captura  $\sigma_x$ .  $C$  es una constante relacionada con propiedades básicas del material y puede considerarse independiente de la temperatura  $T$ ;  $k$  y  $t$  son la constante de Boltzmann y el tiempo, respectivamente.

El ensanchamiento gaussiano es introducido cuando se considera la existencia de una distribución de niveles en el gap dada por la función  $\rho(E)$ :

$$\rho(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}S} \cdot e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2S^2}} \quad (0 < E < E_g) \quad (3)$$

$E_g$  es el ancho del gap de energías del semiconductor; el tope de la banda de valencia se ha elegido como punto de valor cero para la energía.  $S$  es el ancho medio de la distribución. Utilizando la expresión (3) en (1.b), obtenemos:

$$i(t) = i_0 \int_0^{E_g} \rho(E) e_x e^{-e_x t} \delta E \quad (4)$$

Es despreciable el error causado al suponer un único valor para la sección eficaz de captura, ello es: eliminando su dependencia con  $E$ <sup>4-5</sup>.

$S$  y  $E_0$  son los parámetros de la expresión (4), pero más que sus valores individuales interesa su cociente adimensional  $S/E_0$ , que representa una variable natural del problema. A pesar que (4) no puede ser reescrita utilizando sólo ese cociente como parámetro, en general presentaremos los resultados como función del ensanchamiento relativo  $S/E_0$ .

Efectuamos simulaciones de transitorios de corrientes generadas durante el vaciado de  $NPE$  en

forma gaussiana, ubicados en el gap de  $CdTe$ , centrados a distancias energéticas desde 0.05 eV a 0.50 eV de los bordes de las bandas y con un ensanchamiento relativo  $S/E_0$  entre 0 (delta) y 0.6. Utilizamos un valor fijo de  $10^{-17}$  cm<sup>2</sup> para la sección eficaz de captura.

Las Figs. 1.a) y 1.b) muestran que los transitorios de corriente no son exponenciales debido al ensanchamiento de los niveles. Comparando con el caso ideal ( $S/E_0=0$ ), los resultados pueden explicarse debido a una mayor emisión de portadores durante el inicio del transitorio debido al vaciamiento de los niveles más cercanos al borde de la banda que  $E_0$ . Para tiempos suficientemente grandes la corriente está generada por la emisión de portadores de los niveles ubicados más allá de  $E_0$ , que poseen un llenado todavía superior a los de  $E_0$ , generando transitorios más prolongados. Un comportamiento como el mencionado ya ha sido observado en experimentos previos con  $NPE$ <sup>3-4</sup>.

Los transitorios de corriente generados con la computadora fueron analizados mediante el método A-B para obtener espectros de señal de  $DLTS$  vs. temperatura<sup>6</sup>. La implementación práctica de este método consiste ingresar la señal del transitorio a un *lock-in* de dos canales que, a la frecuencia del pulso de polarización de la muestra, integra la señal en fase y en cuadratura respecto a una onda cuadrada de referencia. La señal de  $DLTS$  a que se hace referencia en las figuras siguientes está constituida por la diferencia entre las señales en fase y cuadraturas provistas por el *lock-in*.

Las simulaciones se efectuaron para 20 valores diferentes de ancho temporal  $P$  de los pulsos de excitación, desde 0.5 a 50 mseg. (7 décadas temporales). La Fig. 2 muestra espectros típicos de  $DLTS$  obtenidos con diferentes ensanchamientos. Para valores de  $S/E_0$  inferiores a 0.1 las curvas se trasladan hacia temperaturas más bajas manteniendo la forma; para  $S/E_0$  mayores que 0.1 las curvas pierden su simetría, y la deformación es más importante que el corrimiento. La Fig. 3 compara los corrimientos relativos de los máximos de los espectros para diferentes casos;  $T_0$  es la temperatura a la que ocurre el máximo valor de la señal para el caso ideal y  $T_m$  es lo mismo para curvas  $NPE$ .

Cuando el ensanchamiento es nulo la energía de activación media (y única)  $E_0$  se obtiene de la pendiente resultante del ajuste lineal de  $\log(P T_0^2)$  vs.  $(k T_0)^{-1}$  y la sección eficaz de captura  $\sigma_0$  (o de la ordenada al origen)<sup>1</sup>. Los gráficos de Arrhenius presentados en la Fig. 4 permiten observar que la misma expresión aproxima bien los cálculos basados en  $NPE$ , salvo que la pendiente y la ordenada al origen del ajuste,

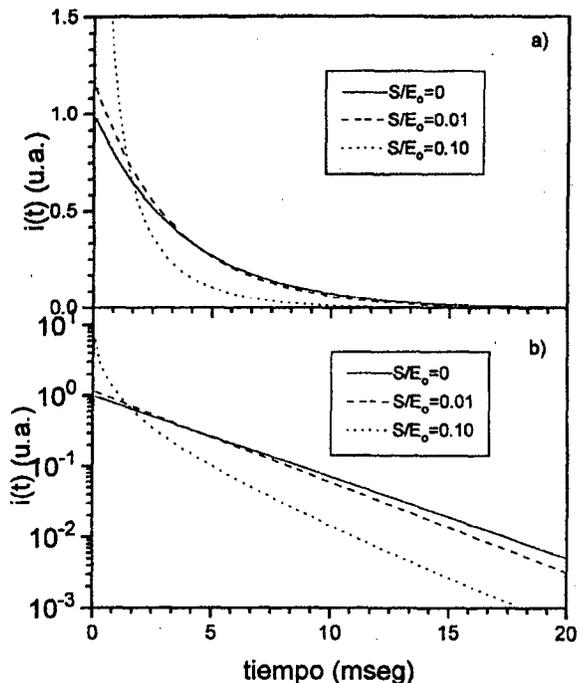


Fig. 1: a) y b) Comparación entre los transitorios de corriente generados por el vaciado de niveles con un único valor de energía y NPE.

$E_m$  y  $\sigma_m$ , no representan los parámetros antes especificados. Las Figs. 5.a) y 5.b) muestran los corrimientos normalizados de los valores de  $E_m$  y  $\sigma_m$ , como función del ensanchamiento de la distribución de niveles. Las energías de activación  $E_m$  obtenidas de los ajustes de NPE son siempre menores que el valor medio de la distribución  $E_0$ , con una máxima discrepancia de 5.5% del rango bajo estudio. La sección eficaz de captura estimada  $\sigma_m$  es siempre mayor que el valor utilizado  $\sigma_0$  (hasta un factor 3) en éste rango. Es importante remarcar que para valores de  $S/E_0 > 0.4$  el truncamiento de la distribución en los bordes de las bandas (dado por la expresión (3)) influye en los resultados y éstos deben ser tomados cualitativamente.

### III. RESULTADOS OBTENIDOS EN MUESTRAS REALES

Estudiamos NPE ubicados en el gap del absorbente (CdTe) de celdas solares policristalinas de películas delgadas CdS/CdTe.

Las celdas fueron preparadas sobre sustratos de vidrio de soda. La ventana de CdS fue deposi-

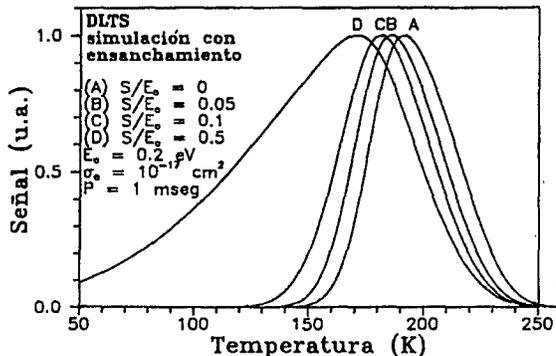


Fig. 2: Corrimiento y deformación de espectros de DLTS de NPE con diferente ensanchamiento gaussiano (los valores correspondientes a la máxima señal se encuentran normalizados a uno).

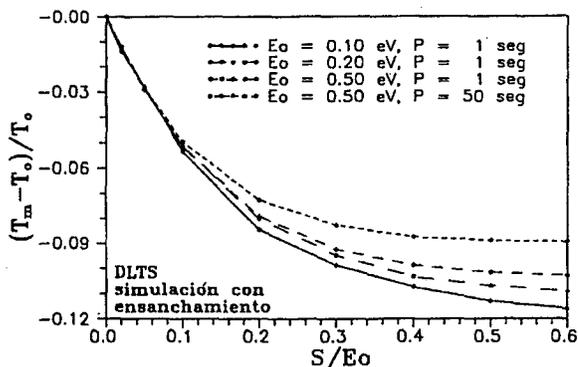


Fig. 3: Corrimientos relativos de los máximos de los espectros de DLTS para diferentes ensanchamientos.

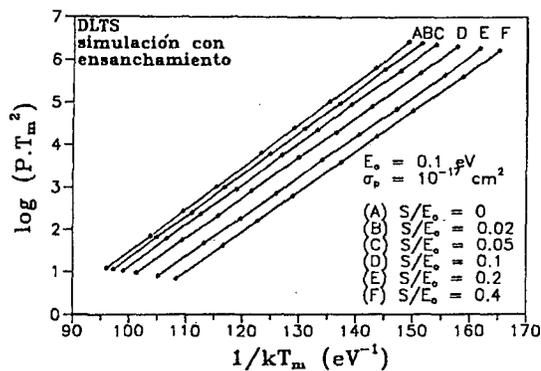


Fig. 4: Gráficos de Arrhenius para un mismo valor medio de NPE y diferentes valores de ensanchamiento.

tada utilizando la técnica de deposición química en la fase vapor (CVD) desarrollada por el autor<sup>7</sup> o mediante el proceso de sinterizado<sup>8</sup>, obteniendo resultados similares. Las películas policristalinas de CdTe, con un tamaño de grano de unos 3  $\mu\text{m}$ , fueron crecidos sobre el CdS con la técnica de transporte isotérmico en la fase vapor<sup>8</sup>. Se utilizaron contactos de indio sobre la ventana y de grafito dopado con cobre (100 ppm) en el absorbente. Descripciones detalladas de los métodos de preparación utilizados y de las propiedades de las celdas han sido presentadas con anterioridad<sup>5-7-9</sup>.

La película de CdTe posee una elevada densidad de defectos e impurezas debido a la baja temperatura de deposición (620°C) y el uso de CdCl<sub>2</sub> en una alta concentración en la fuente (1% en peso), indispensable para la obtención del compuesto.

Mediante pulsado de la tensión de polarización de la celda obtuvimos transitorios de corriente que fueron analizados por el método A-B mediante un amplificador *lock-in* de dos canales, tal como fue mencionado en el apartado anterior. Las lecturas de la tensión de salida del *lock-in* y la señal de un lector de temperatura fueron realizadas con un sistema de adquisición de datos y una PC, utilizando programas especialmente diseñados para minimizar el ruido de la medición<sup>5</sup>.

La Fig. 6 muestra un espectro típico de DLTS de los obtenidos. Detectamos y caracterizamos dos niveles denominados  $L_1$  y  $L_2$  en el gráfico:

$$L_1: E_{m1} = E_c - (0.048 \pm 0.002) \text{ eV}$$

$$\sigma_{m1} = (1.9 \pm 0.3) 10^{-21} \text{ cm}^2$$

$$L_2: E_{m2} = E_v + (0.12 \pm 0.01) \text{ eV}$$

$$\sigma_{m2} = (3 \pm 1) 10^{-21} \text{ cm}^2$$

Ambos niveles se relacionan con la presencia de cloro en el absorbente:  $L_1$  corresponde al complejo  $(V_{cd} 2Cl_{Te})^x$ ,<sup>10</sup> y  $L_2$  está asociado con complejos  $V_{cd} - Cl_{Te}$ .<sup>11</sup>

La línea sólida de la Fig. 6 es la curva teórica que se obtiene utilizando  $E_m$  y  $\sigma_m$  del ajuste y  $S/E_0 = 0$ . Teniendo en cuenta los resultados de las simulaciones presentadas en la Fig. 2 podemos asociar las diferencias entre las curvas teórica y experimental a un importante ensanchamiento de los niveles bajo análisis. Una gran densidad de niveles asociados al cloro en las películas de CdTe puede justificarse por el uso del CdCl<sub>2</sub> en la fuente durante la etapa de deposición.

El análisis cualitativo presentado concuerda con un valor de  $S/E_0 = 0.5$  para el nivel  $L_1$  si utilizamos

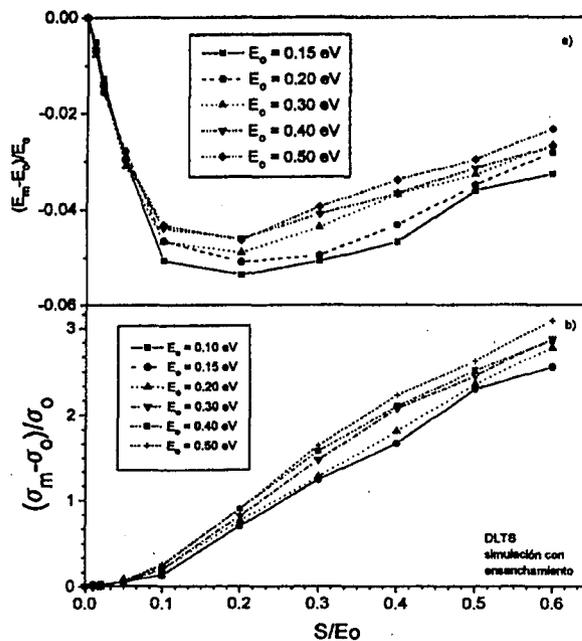


Fig. 5: Error relativo en la determinación de a) la energía de activación y b) la sección eficaz de captura de NPE obtenidos de gráficos de Arrhenius como los de la Fig. 4.

la relación fenomenológica:<sup>4</sup>

$$\frac{S}{E_0} = 2 \frac{\Delta T}{T_m} - 0.1 \quad (5)$$

donde  $\Delta T$  es el ancho a mitad de altura del espectro de DLTS correspondiente al nivel analizado.

#### IV. CONCLUSIONES

Gracias a las simulaciones de espectros de DLTS provenientes de NPE con distribución gaussiana, somos capaces de determinar aquellos indicadores que nos serán útiles para distinguir cuándo estamos en presencia de NPE.

Transitorios no-exponenciales seguramente significan ensanchamiento, este indicador ya había sido propuesto con anterioridad al presente trabajo<sup>4</sup>. Lamentablemente no resulta útil cuando las mediciones de transitorios son efectuados en materiales policristalinos, ya que la pérdida de portadores en los bordes de granos reduce significativamente la señal e impide efectuar observaciones precisas de los transitorios.

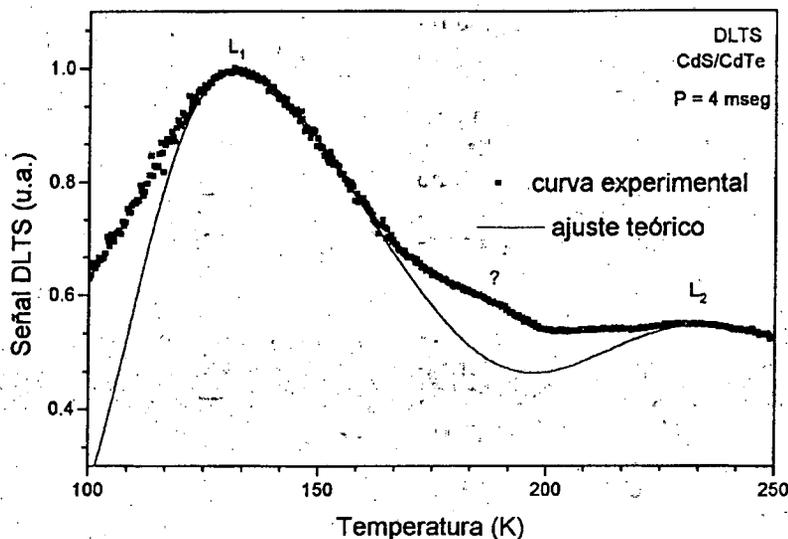


Fig. 6: Espectro experimental de DLTS y ajuste teórico considerando ensanchamiento nulo.  $L_1$  y  $L_2$  son los dos niveles identificados.

La falta de simetría de los espectros de DLTS es el principal indicador de un ensanchamiento-severo en el nivel estudiado. Un valor semi-cuantitativo del grado de dispersión de la distribución puede obtenerse mediante un ajuste de la curva experimental con una teórica con los valores de  $S$ ,  $E_0$ ,  $\sigma_0$ ,  $E_m$  y  $\sigma_m$  relacionados mediante los resultados presentados en la Fig. 5.

Nuestros resultados predicen una energía de activación estimada  $E_m$  menor que el valor medio de la distribución gaussiana  $E_0$ , con un error inferior a 6%, que está de acuerdo con los resultados de Omling *et al.*<sup>3</sup>, pero diferentes en magnitud y signo con las simulaciones de Das *et al.*<sup>4</sup>.

Las señales de las mediciones de DLTS en materiales policristalinos suelen ser pequeñas y con un elevado contenido de ruido debido a las razones expuestas anteriormente. Consecuentemente las propiedades de los niveles son obtenidos con un importante error estadístico que, generalmente, supera considerablemente al error que puede relacionarse con el hecho de contar con NPE.

Tal como mencionamos en el apartado 2, la

expresión (4) no puede ser re-escrita utilizando el cociente  $S/E_0$  como único parámetro, sin embargo los resultados presentados en éste trabajo muestran que el problema puede ser caracterizado correctamente mediante este valor.

## REFERENCIAS

1. Lang D.V. 1974 J. Appl. Phys. 45, 3014.
2. Kaniewska M. y Kaniewski J. Solid State Commun. 53, 485 (1985).
3. Omling P., Samuelson L. y Grimmeiss H. G. J. Appl. Phys. 54, 5117 (1983).
4. Das A., Singh V. A. y Lang D. V. Semicond. Sci. Technol. 3, 1177 (1988).
5. Meyer G. Celdas solares de CdS/CdTe, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro (1992).
6. Pons D., Mooney P.M. y Bourgoin J.C. J. Appl. Phys. 51, 2038 (1980).
7. Meyer G. y Saura J. J. Mater. Sci. 28, 5335 (1993).
8. Vaccaro P.O., Meyer G. y Saura J. 1991 J. Phys. D: Appl. Phys. 24, (1886).
9. Meyer G. Measurement Sci. and Technol. 4, 1489 (1993).
10. Kroger F.A. Rev. Phys. 12, 205 (1977).
11. Ido T., Heurtz A., Triboulet R. y Marfaing Y. J. Phys. Chem. Solids 48, 781(1977).