

Espectro de absorción en semiconductores de "GAP" directo: influencia de las colas de absorción.

O. Vigil y R. Zabala

Laboratorio de Investigaciones en Electrónica del Estado Sólido (LIEES).
Facultad de Física, Universidad de La Habana

RESUMEN

A través de un programa de computación se evalúan los resultados experimentales de los espectros de absorción de varios tipos de compuestos semiconductores, se hace un análisis de la posible influencia de las colas en el borde de absorción de semiconductores con transiciones directas permitidas.

ABSTRACT

By means of a computer program, the experimental results of the absorption spectrum for different semiconductor compounds are evaluated. The influence of the absorption tails on the absorption edge in semiconductors with allowed transitions is analyzed.

INTRODUCCIÓN

Los espectros de absorción en la región del borde de absorción en materia_l los caracterizados por presentar transiciones directas electrónicas, quizás sean una de las mediciones más universales, utilizadas en el control y caracterización de compuestos semiconductores. En esta caracterización los llamados materiales de "GAP" directo constituyen un representativo grupo por su amplio uso en la construcción de dispositivos opto-electrónicos tales como celdas solares, fotodiodos y diodos electro-luminiscentes. Materiales

tales como el CdS [1,2] y el $Zn_xCd_{1-x}S$ [3,4] han sido ampliamente estudiados por sus potenciales aplicaciones en sistemas fotovoltaicos, otros como el $ZnIn_2S_4$ se perfilan como materiales de interés por sus características fotoresistivas y fotovoltaicas [5]. Estos materiales son obtenidos por diversos métodos de crecimiento, siendo los espectros de absorción una de las características más utilizadas por su relativa sencillez y rápida determinación de uno de los parámetros más importantes de la Física de los semiconductores: el valor de la energía de la banda prohibida. De gran importancia es el estudio de la relación funcional entre el valor de la energía de la banda prohibida y la composición de compuestos ternarios y multinaryos, por ser esta una poderosa herramienta en el análisis de nuevos dispositivos semiconductores, en particular las heterojunturas opto-electrónicas.

Por ser estas mediciones, en muchos casos caracterizaciones de rutina, no se tienen en cuenta ciertas condiciones en la interpretación de los resultados o en la determinación de un parámetro como el "GAP". Uno de los factores que en general no se tiene en cuenta es la posible influencia de las colas de absorción en el espectro de este tipo y el efecto que puede tener en el cálculo de un determinado parámetro esta influencia. Este hecho puede influir de un modo determinante en la caracterización de nuevos materiales semiconductores y en especial en aquellos en que por diversos motivos existe una extensa cola de densidad de estados en la banda prohibida.

En este trabajo se evalúa la influencia de las colas de absorción en el valor de la banda prohibida y se dan los criterios de, en cuáles casos es necesario tener en cuenta esta influencia.

ALGUNAS CONSIDERACIONES TEÓRICAS

En las mediciones del espectro de absorción por el método de transmisión la relación entre los coeficientes de transmitancia (T), reflexión (R) y absorción (α) queda expresada en la forma [6]:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (1)$$

A partir de la expresión (1) puede despejarse el coeficiente de absorción obteniéndose [7]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{I_o (1-R)^2}{2I_t} + \left[\left(\frac{I_o (1-R)^2}{2I_t} \right)^2 + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (2)$$

donde:

d: espesor de la muestra

I_o : intensidad de la luz incidente sobre la muestra

I_t : intensidad de la luz transmitida por la muestra.

La expresión (2) constituye una expresión experimental que permite conocer la dependencia funcional del coeficiente de absorción, midiendo la variación de I_0 , I_T y R , con la energía del fotón $h\nu$.

De la teoría de los espectros de absorción para materiales semiconductores, caracterizados por la parabolicidad de sus bandas y en el caso específico de transiciones directas permitidas, se conoce que α varía con la energía $h\nu$ de la forma:

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

Los valores experimentales de α obtenidos a partir de (2) deben satisfacer la expresión (3) y el valor de E_g (la energía de la banda prohibida) se obtiene por interpolación de la región lineal al eje de las energías. Este procedimiento no tiene en cuenta la influencia de los valores del coeficiente de absorción para energías inferiores a E_g , es decir no se tiene en cuenta la cola de absorción que está presente en todos los espectros de absorción experimentales. Estas colas de absorción tienen su origen en la existencia de estados localizados en la banda prohibida, que surgen como consecuencia de diversos mecanismos entre los que se destacan: campos eléctricos internos del cristal, deformaciones de la red cristalina provocadas por esfuerzos y tensiones y la existencia de defectos (fundamentalmente impurezas y vacancias). Estos mecanismos están determinados por la naturaleza intrínseca de cada material semiconductor, así como las técnicas empleadas en su obtención.

En la mayoría de los casos, el coeficiente de absorción en la región de energías por debajo del valor de E_g varía exponencialmente con la energía del fotón incidente y esta dependencia puede expresarse en la forma [8,9]:

$$\alpha = A_0 \exp(h\nu/E_0) \quad (4)$$

Donde A_0 y E_0 son parámetros característicos del semiconductor e incluso de la muestra en cuestión. Si denotamos por α_1 el coeficiente de absorción dado por (3) y por α_2 el obtenido a partir de (4), entonces tener en cuenta la influencia de la cola de absorción en el borde es escribir un coeficiente de absorción efectivo definido por:

$$\alpha_{ef} = \alpha_1 - \alpha_2 \quad (5)$$

Donde α_2 representa el valor extrapolado de (4) en la región de transición banda de valencia-banda de conducción, es decir la influencia de la cola de absorción.

A partir de un programa de computación hemos calculado el espectro de absorción α_1 y α_{ef} de varios compuestos semiconductores para poder evaluar la real influencia de una región de absorción en otra.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Para evaluar las consideraciones teóricas planteadas precedentemente se escogieron cuatro materiales semiconductores: ZnIn_2S_4 , CdS , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ y $\text{Zn}_2\text{In}_6\text{S}_{11}$. Los cuatro materiales son de "GAP" directo por lo que es posible comparar los resultados con la teoría resumida anteriormente.

Los espectros de absorción se calcularon a partir de los resultados experimentales reportados en la literatura y de nuestras propias mediciones.

Con el objetivo de eliminar la influencia de la dispersión de los errores experimentales se evaluaron solamente aquellos casos con el mismo error experimental, el cual correspondió a $\pm 0,006$ eV. Este error se refiere a la determinación del valor de la energía de la banda prohibida E_g .

En las figuras 1 y 2 se muestran los espectros de absorción típicos de la dependencia semilogarítmica de α con la energía $h\nu$. De estos gráficos se observa que los parámetros experimentales se ajustan a la expresión (4) por lo que es posible evaluar las constantes A_0 y E_0 . Esta dependencia fue observada en todas las muestras analizadas.

En las figuras 3 y 4 se muestran los espectros de absorción típicos correspondientes a las transiciones banda-banda teniendo en cuenta los parámetros α_1 y α_{ef} , es decir sin la influencia y con la influencia de la cola de absorción respectivamente. En el segundo caso α_2 se obtiene para la región de transición banda-banda, evaluándolo a partir de los valores de A_0 y E_0 determinados precedentemente y extrapolando los valores de energía $h\nu$ de la región banda-banda en la expresión (4).

En la tabla I se resumen los valores de A_0 , E_0 y E_g . Este último teniendo en cuenta y sin tener en cuenta la influencia de la cola de absorción. De esta tabla se observa que la diferencia entre estos valores se afecta en la tercera cifra significativa, por lo que no tener en cuenta la cola, no afecta drásticamente el valor de E_g . Esto significa que cuando sólo es necesario tener en cuenta dos cifras significativas se justifica no tener en cuenta la cola de absorción en el valor de E_g . De esta tabla también se observa que el valor de E_g tiende a ser ligeramente inferior cuando no se ajustan los valores del coeficiente de absorción, teniendo en cuenta la cola, al hacer el ajuste. Esta situación se justifica por el hecho de que las colas de absorción determinan transiciones electrónicas para energías fotónicas por debajo del valor real de la energía de la banda prohibida del semiconductor. En el caso de semiconductores altamente dopados, mayor será el error cometido en el cálculo de E_g al no tener en cuenta la cola de absorción. La condición de alto grado de dopamiento puede estar dada por premisas físicas, tal como la necesidad de tener materiales de baja resistividad para evitar los efectos de la resistencia en serie de los dispositivos optoelectrónicos fabricados con estos materiales.

Estas consideraciones se hacen más evidentes si se utiliza el valor de E_g para la evaluación de la composición de semiconductores en los cuales la misma es variable, como es el caso del $Zn_xCd_{1-x}S$, técnica ampliamente utilizada en varios trabajos [10,11]. Un error en la determinación de E_g conlleva a un error en el cálculo de la composición, con todas las afectaciones que deriven de ello (en particular el acople reticular en heterojunturas que influye en la existencia de estados superficiales).

Para ejemplificar lo anteriormente dicho escogamos la composición $x = 0,03$. En la referencia [10] se reporta la variación de la energía "GAP" de capas delgadas de $Zn_xCd_{1-x}S$ como función de la concentración de Zn. A partir de estos resultados hemos obtenido la relación funcional del tipo.

$$E_g(Zn_xCd_{1-x}S) = E_g(CdS) + 0,97 X.$$

Si se evalúa X a partir del valor de E_g sin tener en cuenta la influencia de la cola de absorción, el valor obtenido es de $x = 0,003$ y en el caso de tenerla en cuenta resulta $x = 0,03$.

Esto determina una discrepancia de un orden en el valor de x , es decir que en este caso es evidente que el no tener en cuenta la cola, introduce un error grande en la determinación de la composición si se utiliza el método de absorción en la determinación de este parámetro.

Si se evalúa el valor de X para $E_g(Zn_xCd_{1-x}S)$ igual a 2,586 eV (sin la influencia de la cola) y 2,601 eV (con la influencia de la cola) los valores resultan de $x = 0,17$ y $x = 0,19$ respectivamente, es decir en este caso se demuestra que a medida que aumenta el valor de X , el no tener en cuenta la cola de absorción en el cálculo de E_g no afecta drásticamente la determinación del parámetro.

CONCLUSIONES

Hemos analizado la influencia de las colas de absorción de materiales de "GAP" directo. Esta influencia por lo general no es tenida en cuenta en los trabajos de caracterización de materiales semiconductores a partir de sus espectros de absorción. Se demuestra que cuando se utilice este método en la caracterización óptica del semiconductor (determinación de E_g) el no tener en cuenta la influencia de la cola no introduce errores de consideración; no así en el caso de que se utilice este método en la determinación de soluciones sólidas.

Tabla I. Valores calculados para los diferentes parámetros del espectro de absorción en diferentes muestras semiconductoras

No	Compuesto	Método de obtención	A_0 (cm ⁻¹)	E_0 (eV)	E_g (eV)	E_g^i (eV)
1	CdS (puro) [12]	Evaporación instantánea (Capa Delgada)	0,33	0,24	2,415	2,429
2	Zn _{0,15} Cd _{0,85} S [12] (Dopado al 1% In)	Evaporación instantánea (Capa Delgada)	0,31	0,24	2,593	2,600
3	Zn _{0,15} Cd _{0,85} S [12] (Dopado al 2% In)	Evaporación instantánea (Capa Delgada)	0,33	0,25	2,586	2,601
4	Zn _{0,03} Cd _{0,97} S (Dopado al 2% In)	Evaporación instantánea (Capa Delgada)	10,93	2,30	2,423	2,452
5	ZnIn ₂ S ₄	Fase vapor en ampula cerrada (monocristal)	13,74	1,23	2,632	2,640
6	Zn ₂ In ₆ S ₁₁ [13]	Fase vapor en ampula cerrada (monocristal)	4,72	0,75	2,517	2,528

E_g^i : Valor de la banda prohibida teniendo en cuenta la influencia de la cola

E_0 : Valor de la banda prohibida sin la influencia de la cola

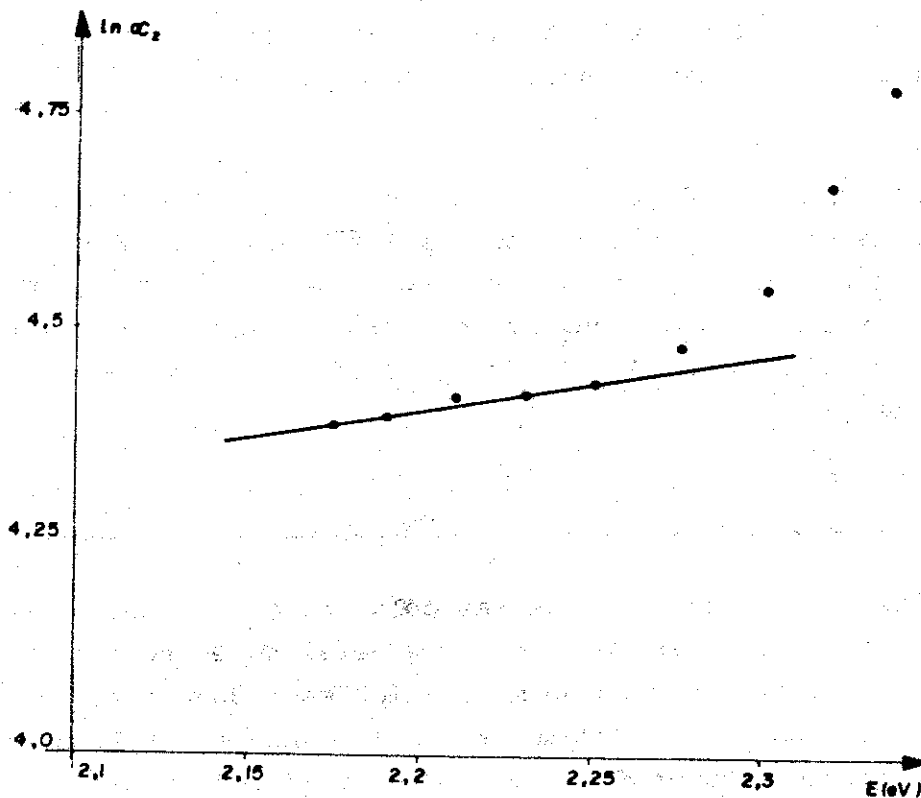


Figura 1. Dependencia semilogarítmica del coeficiente de absorción con la energía del fotón para el ZnIn₂S₄ (monocristal)

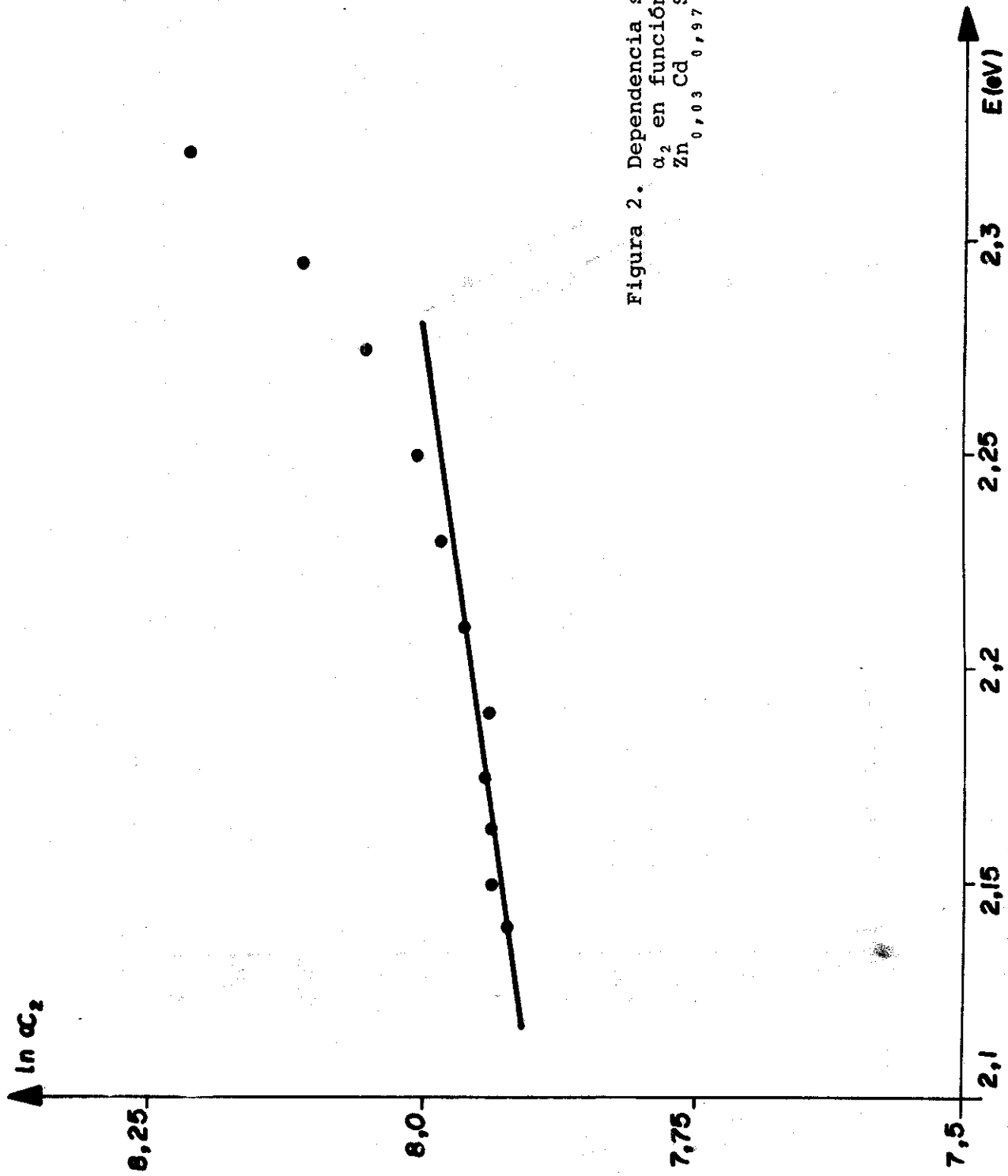


Figura 2. Dependencia semilogarítmica de α_2 en función de $h\nu$ para el $\text{Zn}_{0,03}\text{Cd}_{0,97}\text{S}$. (capa delgada)

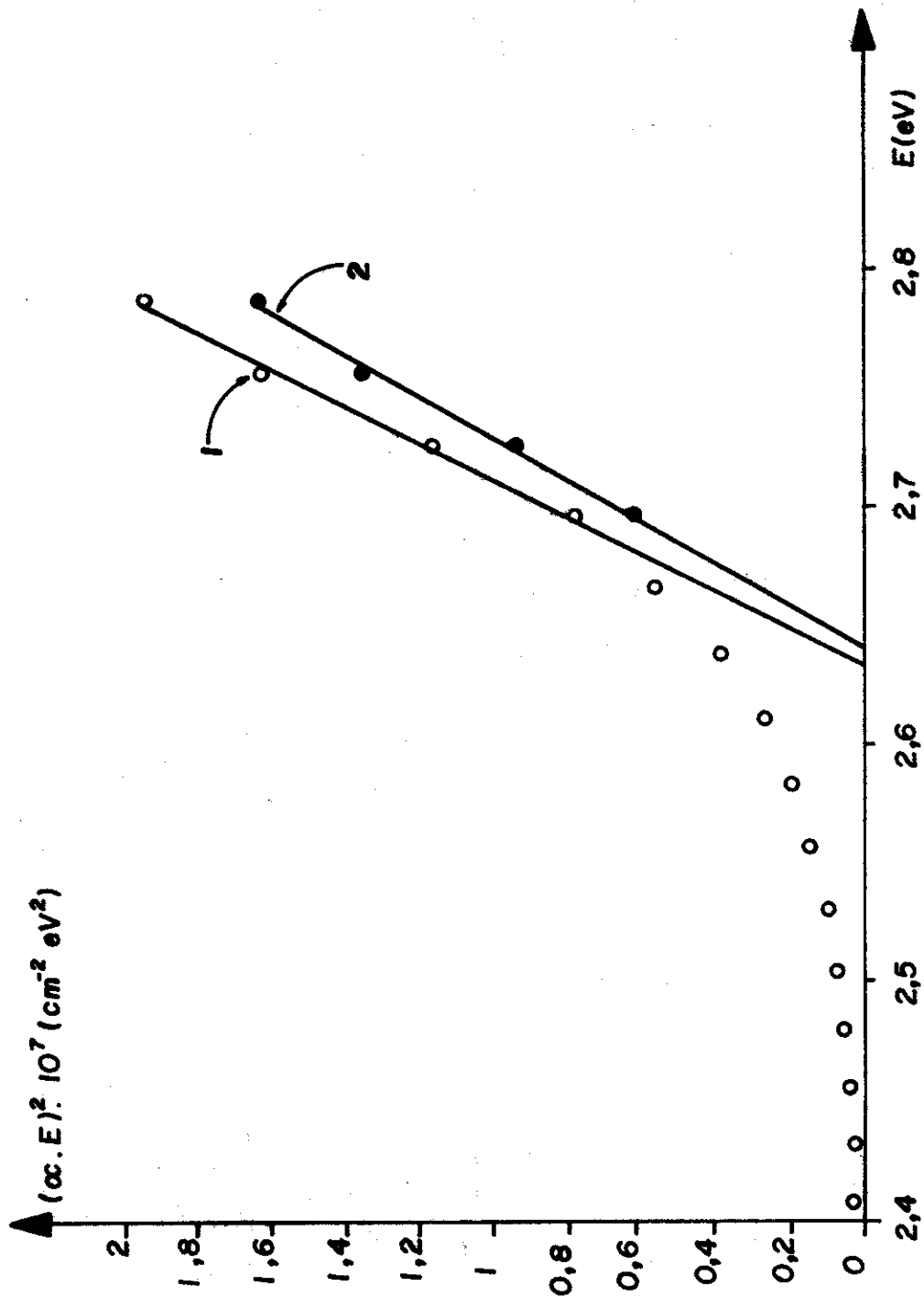


Figura 3. Dependencia cuadrática de α con $h\nu$ para el ZnIn_2S_4 .

- (1) $\alpha = \alpha_1$
- (2) $\alpha = \alpha_{ef}$

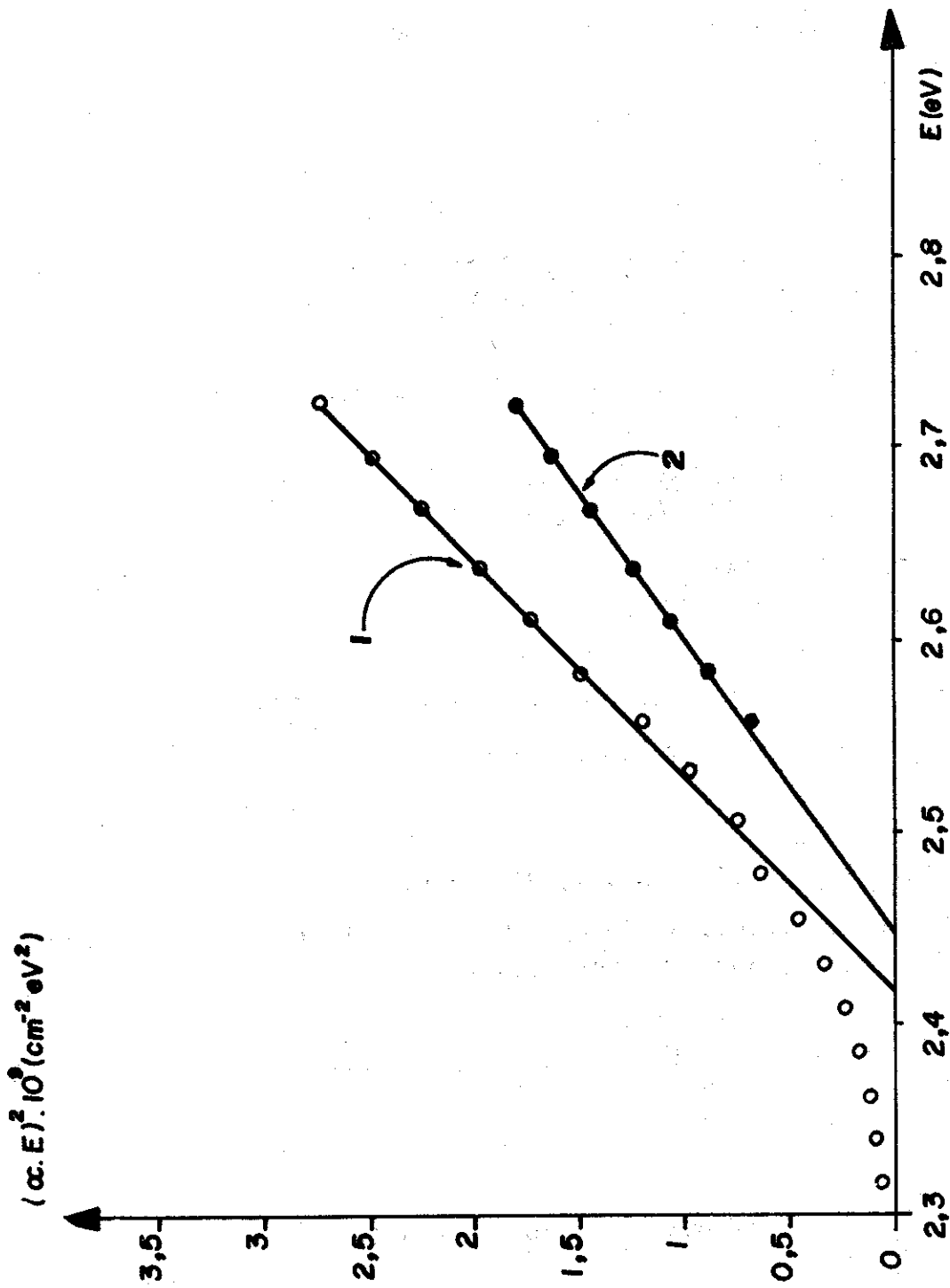


Figura 4. Dependencia cuadrática de α con $h\nu$ para el

$\text{Zn}_{0,03} \text{Cd}_{0,97} \text{S}$.

- (1) $\alpha = \alpha_1$
- (2) $\alpha = \alpha_{ef}$

BIBLIOGRAFÍA

1. Potter, R. and C. Eberspacher.
SERI Review Meeting, Ref. 112.
2. Mickelsen, R.A. and W.S. Chen
Proceedings 15th IEEE Photovoltaic Specialists.
3. Shih, I. et al.
J. APPL. Phys, 56, 421 (1984).
4. Mickelsen, R.A. et al.
IEEE Trans. Electron Devices ED-31, 542 (1984).
5. Vigil, O.; O. Calzadilla; D. Seuret and J. Vidal
Solar Energy Materials 10, 139 (1984).
6. Pankove, J.I.
Optical Processes in semiconductors. DOVER publications Inc. pág. 93
(1971).
7. Horig, W.; H. Neumann and G. Kühn
Phys. Stat. Sol., 121, K55 (1984).
8. Halperin, B.I. and M. Lax
Phys. Rev. 148, 722 (1966).
9. Chopra, L.E. and S.L. Das
Thin film Solar Cells, Plenum Press, Pág. 61 (1979).
10. Romeo, N.; G. Sverveglieri and L. Tarricone
Appl. Phys. Letters, 32, 807 (1978).
11. Feigelson, R.S. et al
Jour. APPL. Physics, 48, No. 7, 3162 (1977).
12. Cavenari, V.; U. Emiliani; N. Romeo, G. Sverveglieri and L. Zanotti
Thin Solid Films, 106, L91-L94 (1983).
13. Vasco, J.; O. Vigil and R. Pérez
Ciencias, Facultad de Física, Pág. 13, (1972).

Recibido: 17 de julio de 1986.