

Influencia del campo eléctrico de la frontera de grano sobre el borde de absorción en semiconductores policristalinos

M. O'Reilly Lukin^a, A. Iribarren^b

a) Escuela Latinoamericana de Ciencias Médicas, Calle Panamericana Km. 3½, Santa Fé, Playa, Ciudad de La Habana; molib2003@elacm.sld.cu.

b) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Zapata y G, Vedado, Ciudad de La Habana 10400; augusto@fisica.uh.cu[†]

[†] Autor para la correspondencia.

Recibido el 20/05/10. Aprobado en versión final el 07/10/10.

Sumario. En materiales semiconductores desordenados se observa un aumento del parámetro de las colas y un suavizamiento del borde de absorción. En los materiales semiconductores policristalinos la frontera de granos influye significativamente en las características del material. En el presente trabajo se modeló la influencia de un campo eléctrico debido a trampas ionizadas en la frontera de grano bajo la consideración de un efecto Franz-Keldysh (FKE) localizado y espacialmente dependiente en un grano esférico. El modelo reproduce y explica la contribución de este efecto al suavizamiento del borde de absorción en estos materiales. A partir del modelo el borde de absorción se extiende hacia energías por debajo de la energía de la banda prohibida, lo que constituye un aspecto importante a tener en cuenta en el análisis de esta región. Una comparación del modelo con mediciones experimentales en películas de CdTe policristalino fue también realizado con el fin de estimar el peso del FKE en las colas de las bandas de energía..

Abstract. In disordered semiconductor materials an increasing of the tail parameter and a softening of the absorption edge is commonly observed. In semiconducting polycrystals the grain boundary influences considerably on the material characteristics. In this work we modeled the influence of an electric field due to ionized traps of the grain boundary under the consideration of a localized and spatially dependent Franz-Keldysh effect (FKE) in a spherical grain. The model reproduces and explains the contribution of this effect to the softening of the absorption edge in these materials. From the model the absorption edge extends toward energy below the band gap energy, which constitutes an important feature to take into account in the analysis of this region. Comparison of the model with experimental absorption measurements in polycrystalline CdTe films was also carried out with the aim of estimating the weight of the FKE in the energy band tails.

Palabras clave. Absorption spectra of disordered solids, 78.40.Pg; Models of condensed matter, 71.10.-w; Electron density of states in disordered solids, 71.23.-k; Franz-Keldysh effect; Polycrystalline semiconductors.

1 Introducción

Los materiales policristalinos están conformados por granos que constituyen dominios cristalinos pseudo-independientes. Entre ellos se manifiestan las fronteras

de granos cuyas características pueden aproximarse a una superficie amorfa bidimensional muy desordenada y con alta densidad de defectos y trampas^{1,2}. Las fronteras de granos influyen determinantemente en las características físico-químicas del material, por cuanto ocasionan la aparición de barreras a los portadores, deformación de

la estructura cristalina en sus alrededores y cambios en los comportamientos ópticos, entre otros ³.

Experimentalmente se ha observado que en semiconductores policristalinos el borde de absorción se suaviza con respecto a materiales monocristalinos y se comprueba un aumento de las colas de Urbach y sus parámetros que caracterizan el desorden ⁴.

Es conocido que el coeficiente de absorción puede modificarse ante la presencia de un campo eléctrico externo. La teoría sobre el efecto de un campo eléctrico F en el borde de absorción de un semiconductor predice que el cambio en el coeficiente de absorción, $\Delta\alpha$, $\Delta\alpha = \alpha(F) - \alpha(0)$, donde $\alpha(F)$ es el coeficiente de absorción bajo el efecto de un campo eléctrico y $\alpha(0)$ sin campo eléctrico, será de tipo exponencial por debajo de la banda prohibida y oscilatoria por encima. El fenómeno de manera formal se llama efecto Franz-Keldysh y es debido al tunelaje del electrón en presencia de un campo eléctrico externo ⁵.

En el presente trabajo se estudia la influencia del campo eléctrico que aparece en la frontera de granos de materiales semiconductores policristalinos debido a las trampas ionizadas que hay en ellas, lo que ocasiona una variación del ancho efectivo de la banda prohibida por efecto Franz - Keldysh localizado y se logra obtener una formulación que describe este efecto en materiales policristalinos.

2 Parte teórica

El coeficiente de absorción indica la capacidad de un material de absorber fotones de diferente energía y puede ocurrir por vía de una transición directa o indirecta. Sin embargo, para lograr una expresión que describa el fenómeno antes referido se ha de considerar una transición directa del electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, inducido por la absorción de un fotón a partir de la luz incidente sobre el material. Además el coeficiente de absorción puede cambiar para cada hamiltoniano con posible interacción como electrón-fotón, electrón-hueco y campo externo ⁶. Así se llega a la expresión:

$$\alpha = \frac{2\pi\hbar e^2}{ncm^2\hbar\nu} \sum_{i,f} |P_{i,f}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu), \quad (1)$$

donde n es el índice de refracción del material, c es la velocidad de la luz, e y m son la carga y la masa del electrón, ν es la frecuencia de la luz, y E_f , E_i son las energías de los estados final e inicial de la excitación electrónica. $P_{i,f}$ es el elemento matricial para la absorción del fotón ⁷.

La excitación genera un excitón, o sea, un electrón excitado en la banda de conducción y un hueco que deja en la banda de valencia. El electrón y el hueco tienen diferentes masas efectivas y la interacción coulombiana se desprecia ⁸.

Las coordenadas del electrón y el hueco satisfacen la siguiente ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi - eFz\psi = E\psi, \quad (2)$$

$$\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}, \quad (3)$$

que responde al efecto Franz-Keldysh clásico ^{8, 9, 10}. En la expresión (2), F es el campo eléctrico en la dirección z ; μ , m_e y m_h son la masa reducida y las masas efectivas del electrón y el hueco respectivamente.

Como la función de onda no depende de los armónicos esféricos la parte esférica es eliminada y se obtiene:

$$\psi(r) = A\phi(z) \frac{e^{i(k_x x + k_y y)}}{2\pi\hbar}, \quad (4)$$

$$A = \frac{(2\mu)^{1/3}}{\pi^2 (eF)^6 \hbar^3}. \quad (5)$$

$\psi(r)$ está dada por la combinación de $\phi(z)$ multiplicada por la solución de la onda plana y A es el coeficiente de normalización. Reescribiendo (2) en función de $\phi(z)$ queda:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi - eFz\phi = \epsilon\phi, \quad (6)$$

$$\epsilon = E - \frac{\hbar^2}{2\mu} (k_x^2 + k_y^2). \quad (7)$$

La sustitución de

$$\eta = \left(z + \frac{\epsilon}{eF} \right) \left(\frac{2\mu eF}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (8)$$

en la ecuación (6) lleva a:

$$\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \phi = -\eta\phi, \quad (9)$$

cuya solución indica que α depende de la función de Airy ¹¹, y de ahí que el coeficiente de absorción vendrá dado por:

$$\alpha = \zeta \theta_F^{1/2} \int_{\left(\frac{E_g - h\nu}{\hbar\theta_F}\right)}^{\infty} ds |Ai(s)|^2, \quad (10)$$

$$\text{con } \zeta = \frac{2e^2 C_0^2}{\hbar\nu c n m^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (11)$$

$$\theta_F = \left[\frac{(eF)^2}{2\mu\hbar} \right]^{1/3}, \quad (12)$$

en que C_0 es el elemento matricial entre las partes periódicas de la función de onda y se considera como una constante y θ_F es la denominada energía electroóptica ^{8,10}.

Matemáticamente se ha demostrado ¹² que puede definirse una función $F_0(\gamma)$ tal que cumpla con:

$$F_0(\gamma) = \int_{\gamma}^{\infty} ds |Ai(s)|^2 = |Ai(\gamma)|^2 - \gamma |Ai(\gamma)|^2. \quad (13)$$

Empleando la expresión (13) en la expresión (10) se llega a que:

$$\alpha = \zeta \theta_F^{1/2} F_0 \left(\frac{E_g - h\nu}{\hbar\theta_F} \right), \quad (14)$$

que constituye el coeficiente de absorción de un material semiconductor bajo los efectos de un campo eléctrico externo^{13, 14, 15}. En la figura 1 se presenta la comparación del perfil teórico de absorción para una muestra sin campo eléctrico aplicado con el dado por la expresión (14) con campo eléctrico aplicado. En el segundo caso se evidencian oscilaciones propias del coeficiente de absorción para energías mayores que la energía de la banda prohibida $h\nu > E_g$.

Los desarrollos realizados hasta el momento solo llegaban prácticamente hasta este punto e ignoraban el efecto debido a la presencia de campos eléctricos ocasionados por defectos y trampas que se ionizan. En el caso de los materiales policristalinos ha de considerarse que en las fronteras de grano existen cargas eléctricas debido a trampas que se ionizan, lo que induce la presencia de un campo eléctrico interno en el material y de hecho debe esperarse un efecto Franz-Keldysh interno localizado en el grano. De ahí que se plantea estimar si este efecto es significativo en las colas de Urbach de un semiconductor policristalino.

Para realizar el desarrollo a continuación se consideró el material con tamaño de grano uniforme y que estos poseen simetría esférica. De la ecuación de Poisson, se obtiene que el potencial $U(r)$ para $r \leq R$ viene dado por⁴:

$$U(r) = U_0 \exp\left(-\frac{R-r}{L_D}\right), \quad (15)$$

donde U_0 es el potencial en la superficie del grano, r es la distancia desde el centro del grano, R es el radio del grano y $L_D = (\epsilon_s kT/e^2 N)^{1/2}$ es la longitud de Debye. N es la concentración de portadores libres, k es la constante de Boltzmann, e es la carga del electrón y ϵ_s la constante estática dieléctrica.

Derivando la expresión (15) el campo eléctrico queda como:

$$F(r) = F_s \exp\left(-\frac{R-r}{L_D}\right), \quad (16)$$

con $F_s = -\frac{V_0}{L_D}$ como el campo en la frontera de granos.

De la condición de electroneutralidad en la frontera de granos, se tendrá que:

$$F_s = \frac{eQ_s}{2\epsilon_s} = \left(\frac{en'L_D}{\epsilon_s}\right), \quad (17)$$

en que Q_s es la densidad de carga superficial del grano, que es independiente del tamaño del grano, n' es la diferencia de concentración de portadores entre el centro y la superficie del grano. De la expresión (16) se infiere que el campo eléctrico tiene su máximo valor F_s en la frontera del grano y disminuye exponencialmente hasta el centro del grano dependiente de la posición radial r .

Considerando que en cada posición radial r hay aplicado un campo $F(r)$ y que el coeficiente de absorción depende de él, en un material heterogéneo el coeficiente de absorción resulta la suma del producto del coeficiente de absorción de cada componente α_i y la fracción volumétrica de cada uno ΔV_i :

$$\alpha(h\nu) = \sum_i \alpha_i \Delta V_i \quad (18)$$

Como el grano posee variación continua regida por una función $V(r)$ relacionada con la fracción volumétrica en r se tiene que:

$$dV(r) = \frac{3r^2}{R^3} dr \quad (19)$$

Entonces el coeficiente de absorción de una esfera bajo la acción de un campo eléctrico originado en su superficie que disminuye de manera continua hacia su centro puede considerarse como¹⁶:

$$\alpha(h\nu) = \int \alpha(r) dV(r). \quad (20)$$

Sustituyendo las expresiones (14) y (19) en (20) e integrando sobre r , se obtiene una expresión general que describe el comportamiento del coeficiente de absorción en condiciones de un campo exponencialmente variable desde $r = 0$ en el centro del grano hasta $r = R$ en la superficie del mismo y que viene dada por:

$$\alpha(h\nu) \propto \zeta \theta_F^{1/2} \int_0^R F_0 \left(\frac{E_g - h\nu}{\hbar \theta_F} \right) r^2 dr, \quad (21)$$

que constituye la expresión general para el comportamiento del coeficiente de absorción en un material policristalino bajo la acción de un campo eléctrico interno variable radialmente debido a trampas ionizadas en la frontera de grano. Esta nueva expresión tiene como consideración que el tamaño de los granos es uniforme, aunque en la práctica se encuentra una distribución de estos tamaños. La expresión (21) introduce nuevos parámetros a considerar en el estudio de las bandas de energía de los materiales semiconductores policristalinos.

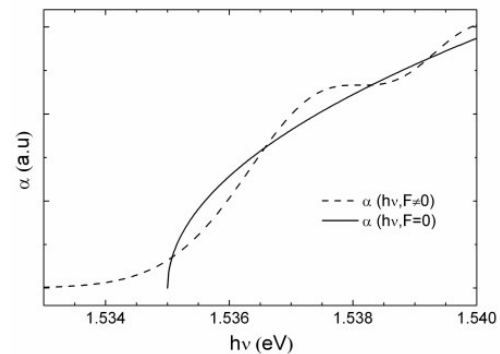


Figura 1. Perfil de absorción de una muestra bajo la acción de un campo eléctrico externo y sin él.

3 Resultados y discusión

El coeficiente de absorción determinado por las expresiones anteriores puede depender de parámetros como la densidad de trampas superficiales, del tamaño de grano de la muestra y de la temperatura.

En el caso del campo eléctrico variable $F(r)$, para cada valor de r , el perfil de absorción dado por la expresión (14) presenta igualmente oscilaciones para energías mayores que la energía de la banda prohibida $h\nu > E_g$, aunque con amplitud variable. Sin embargo, se comprobó que la superposición de los perfiles de absorción corres-

pondientes a cada posición diferencial radial conduce a un coeficiente de absorción final donde las oscilaciones desaparecen, lo que se debe a que las oscilaciones no están en fase, por lo que ocurren reiteradas adiciones y sustracciones aleatorias que dan como resultado una curva no oscilante. Esto explica la causa de por qué en muchas ocasiones las oscilaciones debido al efecto Franz-Keldysh no son apreciables.

Para evaluar los resultados teóricos obtenidos se utilizaron datos reportados del CdTe¹⁷. La densidad de trampas en la superficie del grano fue estimada en reportes previos que alcanza valores de $Q_t \approx 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ^{3,4}. Sin embargo, este valor es un valor medio efectivo que puede variar de acuerdo a las características del material, entre muestras diferentes y dentro de ellas entre los propios granos. Adicionalmente los granos fueron considerados esféricos, cuando en la realidad, estos poseen geometrías locales diversas que influyen sobre las concentraciones de trampas y cargas. Debido a ello, en los análisis, se extendió el rango de densidades de trampas por encima de los reportados hasta $Q_t \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, aunque no por debajo debido a que se comprobó que prácticamente no había influencia. Por otra parte, en el trabajo se considera y trabaja con el valor medio de los granos cuando en realidad existe una distribución de tamaños de granos por encima y por debajo del valor medio.

En la figura 2 se presenta el comportamiento del coeficiente de absorción en función de la variación de la densidad de trampas superficiales en el rango de Q_t entre 10^{11} y 10^{15} cm^{-2} y manteniendo fijos el tamaño de grano para un radio $R \approx 1 \mu\text{m}$ y la temperatura $T = 77 \text{ K}$. Se utilizó un gráfico semilogarítmico con el fin de observar más claramente el comportamiento en perfiles con menores densidades de trampas. Es de notar que el comportamiento de todas las curvas algo por debajo de la energía de la banda prohibida es exponencial.

La variación de la temperatura T influye directamente sobre el ancho energético de la banda prohibida que se correrá hacia menores energías al aumentar T , pero tendrá menor influencia sobre el perfil de la absorción. No obstante, en rigor, las variaciones de temperatura inducirán a cambios en la densidad de trampas ionizadas, pero ese fenómeno no se tendrá en cuenta, pues se hace la aproximación de que todas las trampas están ionizadas en la frontera.

Los resultados obtenidos fueron comparados con los experimentales de una película de CdTe no impurificado intencionalmente crecida por la técnica de CSVT (acrónimo inglés de close space vapor transport) con tamaño medio de grano de $R \approx 1 \mu\text{m}$ a la que se le midieron los perfiles de absorción a $T = 77 \text{ K}$ y $T = 300 \text{ K}$. Los valores de las energías del ancho de la banda prohibida fueron de $E_{g,77\text{K}} = 1.54 \text{ eV}$ y $E_{g,300\text{K}} = 1.52 \text{ eV}$.

Los resultados obtenidos fueron comparados con los experimentales de una película de CdTe no impurificado intencionalmente crecida por la técnica de CSVT (acrónimo inglés de close space vapor transport) con tamaño medio de grano de $R \approx 1 \mu\text{m}$ a la que se le midieron los

perfiles de absorción a $T = 77 \text{ K}$ y $T = 300 \text{ K}$. Los valores de las energías del ancho de la banda prohibida fueron de $E_{g,77\text{K}} = 1.54 \text{ eV}$ y $E_{g,300\text{K}} = 1.52 \text{ eV}$.

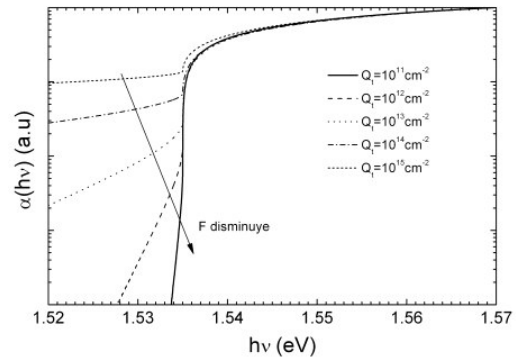


Figura 2. Comportamiento normalizado del coeficiente de absorción para diferentes densidades de trampas.

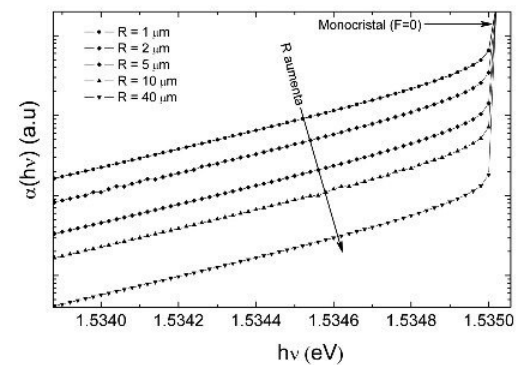


Figura 3. Comportamiento de los perfiles de absorción con la variación del tamaño del grano R .

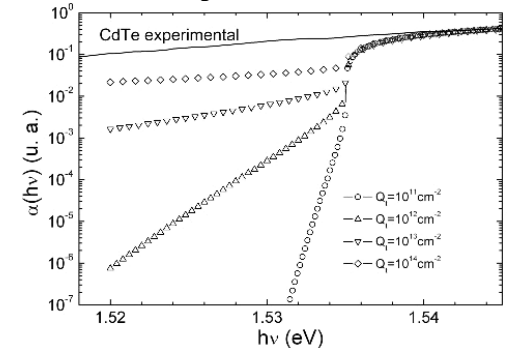


Figura 4. Comparación de los perfiles de absorción experimental y teóricos a 77 K para diferentes densidades de trampas.

Para valorar el peso de las colas ocasionadas directamente por el efecto Franz-Keldysh en semiconductores semicristalinos en las colas de Urbach se realizaron sendas comparaciones de los perfiles de absorción experimentales con los correspondientes perfiles de absorción teóricos obtenidos a partir de la ecuación (21) para temperaturas de 77 y 300 K , manteniendo el tamaño del grano en $1 \mu\text{m}$ y variando la densidad de trampas superficiales Q_t entre 10^{11} y 10^{14} cm^{-2} ; lo que se presentan en las figuras 4 y 5. En ambas figuras se utilizan escalas semilogarítmicas con el fin de una mejor observación.

El procesamiento de los perfiles de absorción a 77 y 300 K arrojó que los parámetros experimentales de las

colas de las bandas son $E_{0,77K} \cong 17.3$ meV y $E_{0,300K} \cong 24.5$ meV respectivamente. El parámetro E_0 caracteriza el comportamiento exponencial de las colas de las bandas de energía que se observa en la región de las bajas energías de perfiles de absorción y en espectros de fotoluminiscencia en transiciones banda-nivel de impureza y banda-banda. Este parámetro depende de las concentraciones de impurezas y portadores, de la temperatura y del desorden estructural.³

De los resultados teóricos se pudo determinar mediante un ajuste exponencial a la región de las bajas energías que para esas temperaturas en el rango de trampas ionizadas $Q_t = 10^{11} - 10^{15}$ cm⁻² los parámetros de las colas varían correspondientemente $E_{0T,77K} \cong 0.6 - 1.5$ meV y $E_{0T,300K} \cong 0.7 - 3.4$ meV, que representan entre el 3 y el 14 % de los valores experimentales del parámetro de las colas.

Los resultados anteriores permiten inferir que además de las colas surgidas a partir de las fluctuaciones de potencial ocasionadas por las contribuciones interactivas y de desorden estructural existe otra contribución significativa al parámetro de las colas relacionada directamente con la variación del borde de absorción debido al campo eléctrico de las trampas ionizadas en la frontera de granos en materiales policristalinos que pueden denominarse colas de Franz-Keldysh.

Un efecto similar podrá apreciarse en materiales no policristalinos, sino muy defectuosos en que los defectos distribuidos espacialmente en el material inducirán campos eléctricos puntuales distribuidos. Adicionalmente la metodología utilizada permite extender este análisis a otras estructuras como heterojunturas, pozos cuánticos múltiples y otras.

4 Conclusiones

En el trabajo se desarrolla una expresión general que describe la influencia del campo eléctrico interno producido por trampas ionizadas en la frontera de grano de materiales policristalinos, que induce un efecto Franz-Keldysh localizado, sobre el coeficiente de absorción. El campo eléctrico, que posee su máximo en la frontera disminuye exponencialmente hacia el centro del grano, ocasionando la variación diferencial del efecto Franz-Keldysh en la dirección radial. Adicionalmente se evidenció que las oscilaciones del coeficiente de absorción desaparecen como resultado de la adición de todas las contribuciones desfasadas de α con diferentes campos eléctricos de acuerdo a su posición radial, para energías mayores que E_g .

Agradecimientos

El presente trabajo fue parcialmente soportado por un Proyecto Alma Mater de la Universidad de La Habana.

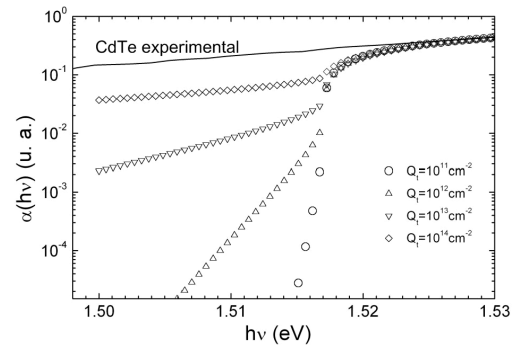


Figura 5. Comparación de los perfiles de absorción experimental y teóricos a 300 K para diferentes densidades de trampas.

Referencias

1. Polycrystalline Semiconductors: Physical properties and applications, Ed. G. Harbeke, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985.
2. Seto J. Y. W., The electrical properties of polycrystalline silicon films, *J. Appl. Phys.* 46, 5247 (1975).
3. A. Iribarren, R. Castro-Rodríguez, V. Sosa and J. L. Peña, Modeling of the disorder contribution to the band-tail parameter in semiconductor materials, *Phys. Rev. B* 60, 4758 (1999).
4. A. Iribarren, R. Castro-Rodríguez, F. Caballero-Briones and J. L. Peña, Optical and structural evidence of the grain-boundary influence on the disorder of polycrystalline CdTe films, *App. Phys. Lett.* 74, 2957 (1999).
5. M. Reine, Q. H. F. Vrehen, and Benjamin Lax, Photon-Assisted Magnetotunneling in Germanium in Parallel and Crossed Electric and Magnetic Fields, *Phys. Rev.* 163, 726 (1967).
6. C. Hamaguchi, *Basic Semiconductor Physics*, Springer (2001).
7. R. J. Elliott, Intensity of Optical Absorption by Excitons, *Phys. Rev.*, 108, 1384 (1957).
8. Marius Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, Springer (2006).
9. J. H. Davies, *The Physics of low dimensional Semiconductors*, Cambridge University Press (1998).
10. Peter Y. Yu, Manuel Cardona, *Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties*, Springer (1996).
11. M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Function*, (National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1964).
12. Digital Library of Mathematical Functions. National Institute of Standards and Technology from <http://dlmf.nist.gov/9.11.E5>
13. K. Thamarlingam, Optical Absorption in the Presence of a Uniform Field, *Phys. Rev.* 130, 2204 (1963).
14. J. Callaway, Optical Absorption in an Electric Field, *Phys. Rev.* 130, 549 (1963).
15. D.E. Aspnes, Electric-Field Effects on Optical Absorption near Thresholds in Solids, *Phys. Rev.* 147, 554 (1966).
16. M. Bujatti and F. Marcelja, Absorption edge of CdS thin films, *Thin Solid Films*, 11, 249 (1972).
17. Landolt-Börnstein, *Numerical data and functional relationship in Science and Technology, New Series III*, Ed. O. Madelung, Vol. 22^a, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987.