



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Física y Matemáticas

**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO CON $CdCl_2$
EN LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES DE PELÍCULAS
SEMICONDUCTORAS DE $CdTe$ DEPOSITADAS POR EROSIÓN CATÓDICA”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN FÍSICA Y MATEMÁTICAS**

PRESENTA

RAYMUNDO JUÁREZ DEL TORO

DIRECTOR DE TESIS

DR. JORGE R. AGUILAR HERNÁNDEZ

México, D.F. 2008

Í N D I C E

	<u>Pag.</u>
Índice.ii
Agradecimientos. iv
Resumen.v
Relación de Figuras y Tablas.	vii
Nomenclatura.	x
Capítulo I. Introducción.	1
I.1. Semiconductores y Teoría de Bandas.	2
I.1.1. Conductores y Aislantes.	2
I.2. Semiconductores.	4
I.2.1. Semiconductores Extrínsecos.	6
I.2.2. Semiconductores Intrínsecos.	8
I.2.3. Unión <i>p-n</i>	9
Capítulo II. Propiedades Básicas del <i>CdTe</i>	11
Capítulo III. Fundamentos Teóricos.	17
III.1. Sistema de Erosión Catódica Magneto-Planar a Radiofrecuencia.	17
III.2. Técnicas de Caracterización.	18
III.2.1. Difracción de Rayos-X.	18
III.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido.	20
III.2.3. Transmitancia <i>UV-VIS</i>	22
III.2.4. Fotoluminiscencia (<i>FL</i>).	24
Capítulo IV. Desarrollo Experimental.	27
IV.1. Crecimiento de Películas de <i>CdTe</i>	27
IV.2. Tratamiento Térmico con <i>CdCl₂</i>	30
IV.3. Rayos-X.	30
IV.4. <i>SEM</i>	31
IV.5. Transmitancia UV-Vis.	31

IV.6. Fotoluminiscencia.	34
IV.6.1. <i>FL</i> a Temperatura Variable.	36
IV.6.2. <i>FL</i> a Potencia del Láser Variable.	37
Capítulo V. Resultados experimentales y Análisis.	39
V.1. Espectros de Rayos-X.	39
V.2. Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido (<i>MEB</i>).	42
V.3. Espectros de Transmisión- Absorción.	45
V.4. Espectros de Fotoluminiscencia.	50
V.4.1. Espectros de <i>FL</i> a Temperatura Variable.	51
V.4.2. Espectros de <i>FL</i> a Potencia del Láser Variable.	56
Capítulo VI. Conclusiones.	61
Capitulo VII. Sugerencias para Futuros Trabajos.	63
Bibliografía.	64

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios la oportunidad de estar vivo hoy y concederme la gracia de ver el resultado de muchos años de esfuerzo y dedicación en la presente tesis, teniendo todo lo que más desea un hombre en la vida: salud, mis cinco sentidos, mi cuerpo, mi familia, mis amigos, mis maestros.

Gracias a mi familia: Mi papito, mi mamita y mi hermana Gaby, que siempre esta ahí cuando más los necesito, este trabajo se los dedico a ellos. Gracias papá porque me has hecho un hombre de bien, gracias mamá por tus cuidados, ternura, dulzura y nobleza. Gaby animo todo es posible en esta vida.

A mi director de tesis y amigo Dr. Jorge R. Aguilar Hernández por brindarme su amistad incondicional, por compartir todos sus conocimientos y darle forma a este trabajo, por apoyarme y ser paciente conmigo; a cada una de los sinodales presentes y queridos amigos.

A mis grandes profesores que compartieron conmigo toda su experiencia y consejos acumulados en su vida, por su confianza y paciencia, por exhortarme a seguir adelante.

A todos mis amigos leales y verdaderos: De la carrera, de la infancia, técnicos, personal administrativo y otros igual de importantes. Cada persona que se cruzó en mi camino ó yo en la de ellas, buena o mala experiencia, dejó huella en mi corazón y marcó mi forma de ver el mundo, gracias.

Gracias por darme el coraje y pasión por seguir adelante, este trabajo es una motivación para seguir alcanzando mis sueños y poniendo siempre en alto el nombre de la ESFM-IPN.

RESUMEN

El presente trabajo tiene por objetivo determinar la influencia del tratamiento térmico con $CdCl_2$ (Cloruro de Cadmio) en las propiedades luminiscentes de películas semiconductoras de $CdTe$ (Teluro de Cadmio); crecidas por erosión catódica magnetoplanar *sputtering* con parámetros óptimos de crecimiento: $250\text{ }^\circ\text{C}$, 20 mTorr $sccm\text{ Ar}^+$ de presión en la cámara y una potencia de radiofrecuencia RF de 300 W , sobre sustratos de vidrio *corning*.

El tratamiento térmico con $CdCl_2$ fue realizado rociando la película con una solución sobresaturada al 1% de $CdCl_2$ disuelto en metanol y posteriormente tratándola térmicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min , mediante una rampa rápida de 10 min .

Para cumplir el objetivo planteado, se llevaron a cabo las caracterizaciones ópticas de las películas siguientes: a) Tal como fue crecida (*as-grown*), b) tratada térmicamente ($T.T.$) y c) tratada térmicamente con $CdCl_2$ ($T.T.+CdCl_2$). Las técnicas de caracterización utilizadas fueron: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectrofotometría $UV\text{-}Vis$ (UV) y Fotoluminiscencia (FL) a diferentes temperaturas ($10\text{-}300\text{ K}$) y a diferente potencia del láser ($0.01\text{-}10\text{ mW}$).

El resultado principal obtenido en este trabajo fue la emisión (radiativa) de la película de $CdTe$ en su espectro de FL a temperatura ambiente (Figura V.4.1), resultado que muy pocas veces o casi nunca se presenta.

Los espectros de $R\text{-}X$ muestran el tipo de estructura presente en la película y la orientación preferencial de crecimiento. Las imágenes de SEM muestran la calidad de la película así como las inhomogeneidades y defectos debidos a la temperatura. Con los espectros de transmisión se identificaron las regiones del canto de absorción, de alta y baja absorción y los valores de la banda prohibida E_g de las tres muestras.

Los espectros de FL (para la muestra tratada con $CdCl_2$) a temperatura variable mostraron la naturaleza de las transiciones *banda-banda* y tipo *excitón* para cada pico. Para confirmar y establecer el tipo de transición de las bandas de FL se analizó la dependencia de la intensidad I_{FL} de los picos, en función de la intensidad de la fuente, I_{laser} , para una temperatura fija de 10 K .

La presente tesis está organizada de la siguiente manera:

El Capítulo I introduce al lector sobre el impacto real de las celdas solares en el mundo y su importancia, y a los conceptos básicos y fundamentos de la Física del Estado Sólido. En éste capítulo se dan las definiciones de conductores, aislantes, teoría de bandas y semiconductores, tipos de semiconductores, etc.

En el Capítulo II se explican las propiedades básicas del *CdTe* como las que se indican a continuación. Físicas: el valor de la banda prohibida, el coeficiente de absorción, etcétera; termodinámicas: como punto de fusión y masa efectiva; electrónicas; ópticas; químicas; así como su toxicidad.

El Capítulo III trata los fundamentos teóricos de las técnicas experimentales utilizadas de acuerdo al siguiente orden:

1. Sistema de erosión catódica magneto-planar a radiofrecuencia (Sputtering)

Técnicas de caracterización:

2. Difracción de Rayos-X
3. Microscopía Electrónica de Barrido (*MEB*)
4. Espectroscopia *UV-VIS*
5. Fotoluminiscencia (*FL*)

El Capítulo IV presenta los arreglos experimentales de las técnicas utilizadas para la caracterización y medición de las propiedades de las películas de *CdTe* estudiadas: *as grown*, tratada térmicamente y con *CdCl₂*.

El Capítulo V presenta el análisis de los resultados obtenidos.

En los Capítulos VI y VII se presentan las conclusiones finales del trabajo y las diferentes líneas de investigación abiertas para trabajos futuros.

Finalmente se presenta la bibliografía utilizada.

RELACIÓN DE FIGURAS Y TABLAS

Figuras

- Figura I.1.1.** Bandas de valencia y conducción en distintos materiales.
- Figura I.2.1.** Forma de enlace del *Ge* a distinta temperatura, hueco (h^+) y electrón libre (e^-).
- Figura I.2.2.** Orientación de electrones libres y huecos frente a una diferencia de potencial en el semiconductor.
- Figura I.2.1.1.** Semiconductor tipo “*n*”.
- Figura I.2.2.1.** Semiconductor tipo “*p*”.
- Figura I.2.3.1.** Diodo semiconductor.
- Figura II.1.** Estructura Zinblend.
- Figura II.2.** Zona de Brillouin de la Estructura Zinblend, mostrando direcciones de alta simetría.
- Figura II.3.** Estructura de bandas del *CdTe*.
- Figura III.1.1.** Diagrama del sistema de Erosión Catódica Magnetoplanar “Sputtering”.
- Figura III.2.1.1.** Elementos geométricos de la Difracción de Rayos-X.
- Figura III.2.2.1.** Espermatozoides bovinos, gentileza Dr. G. Crudelli, Fac. Veterinarias, UNNE, Argentina.
- Figura III.2.4.1.** Transiciones radiativas comúnmente observadas en materiales semiconductores.
- Figura IV.1.1.** Principales componentes del Sistema de Erosión Catódica.
- Figura IV.1.2.** Corte transversal detallado del Sistema de Vacío de Sputtering.
- Figura IV.3.1.** Diagrama del Goniómetro de medición de *R-X*.
- Figura IV.5.1.** Cuando una molécula absorbe luz, aumenta su energía. Al emitir luz, disminuye su energía.
- Figura IV.5.2.** Diagrama sistema de medición por fotoluminiscencia.
- Figura IV.6.1.** Diagrama de la disposición experimental para el análisis de la emisión luminiscente de un semiconductor excitado mediante un haz láser.
- Figura IV.6.1.1.** Diagrama del sistema de vacío utilizado hacia el criostato donde fueron colocadas las muestras de *CdTe*.
- Figura IV.6.1.2.** Arreglo en bloques del sistema empleado para variar la temperatura de las muestras dentro del criostato en el rango *10-300 K*.

- Figura V.1.1.** Espectros de Rayos-X de las muestras de *CdTe: as-grown. T.T., CdCl₂.*
- Figura V.2.1.** Imagen de la muestra: *CdTe as-grown.*
- Figura V.2.2.** Imagen de la muestra: *CdTe-T.T.*
- Figura V.2.3.** Imagen de la muestra: *CdTe+CdCl₂.*
- Figura V.3.1.** Espectros de Transmitancia *UV-Vis* a temperatura ambiente.
- Figura V.3.2.** Dependencia del coeficiente de absorción (α) en función de la energía.
- Figura V.3.3.** $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, el corte en $\alpha h\nu=0$ permite determinar el valor de E_g .
- Figura V.3.4.** Variación de la derivada de la densidad óptica en función de $h\nu$. El mínimo permite calcular el valor de E_g .
- Figura V.4.1.** Espectro de *FL* a temperatura ambiente de la muestra con tratamiento térmico.
- Figura V.4.1.1.** Conjunto de espectros representativos de fotoluminiscencia (*FL*). Muestra *CdCl₂* para *10-300 K*.
- Figura V.4.1.2.** Posición del Máximo banda *FL* “alta energía” en función de la temperatura, *10-300 K*.
- Figura V.4.1.3.** Variación de la posición de la banda de defectos I_d en función de T .
- Figura V.4.1.4.** Ajuste para la transición excitónica del pico de vacancias de cadmio.
- Figura V.4.2.1.** Espectros de *FL* a *10 K* en función de la potencia del láser para la muestra con *CdCl₂*.
- Figura V.4.2.2.** Variación de la posición del máximo de la banda de *FL* en *1.58 eV*, como función de $I_{\text{Láser}}$.
- Figura V.4.2.3.** Dependencia I_{FL} vs. $I_{\text{Láser}}$ para la banda de *FL* en *1.58 eV*.
- Figura V.4.2.4.** Variación de la posición del máximo de la banda de *FL* en *1.43 eV*, como función de $I_{\text{Láser}}$.
- Figura V.4.2.5.** Dependencia I_{FL} vs. $I_{\text{Láser}}$ para la banda de *FL* en *1.43 eV*.

Tablas

- Tabla II.1.** Principales propiedades del *CdTe*.
- Tabla IV.5.1.** Porcentaje de Transmitancia y Absorbancia.
- Tabla IV.6.2.1.** Serie de filtros utilizados para el experimento de *FL*.
- Tabla V.1.1.** Parámetros de Estructura Cristalina Hexagonal *CdTe as-grown*.

Tabla V.1.2. Parámetros Estructura Cristalina Hexagonal Muestra *CdTe* con Tratamiento Térmico (*T.T.*)

Tabla V.1.3. Parámetros Estructura Cristalina Cúbica para la Muestra: *CdTe+CdCl₂*

Tabla V.3.1. Espesores promedio para cada muestra de *CdTe*.

Tabla V.3.2. Valores de E_g de cada muestra de *CdTe*, de acuerdo con la Figura V.3.3.

NOMENCLATURA

<i>CdTe</i>	Teluro de Cadmio
<i>CdS</i>	Sulfuro de Cadmio
<i>CdO</i>	Oxido de Cadmio
<i>x</i>	Espesor de la muestra
<i>E</i>	Energía
<i>E_g</i>	Banda prohibida
<i>FL</i>	Fotoluminiscencia
<i>FWHM</i>	Full width at half maximum (ancho medio)
<i>I</i>	Intensidad transmitida
<i>I₀</i>	Intensidad inicial
λ	Longitud de onda
<i>R</i>	Coefficiente de reflexión en la interfase aire-semiconductor
<i>T</i>	Temperatura
<i>T_d</i>	Temperatura de depósito
<i>t_d</i>	Tiempo de depósito
<i>T</i>	Transmisión
<i>ZB</i>	Zincblenda
α	Coefficiente de absorción
<i>c</i>	Velocidad de la luz
<i>C</i>	Concentración
<i>RF</i>	Radiofrecuencia
<i>CdCl₂</i>	Cloruro de Cadmio
<i>T.T.</i>	Tratada Térmicamente
<i>A</i>	Absorbancia
<i>UV</i>	Ultravioleta
<i>DRX</i>	Difracción de Rayos-X
<i>d</i>	Distancia entre planos difractados
<i>hν</i>	Energía asociada al fotón
<i>m_e</i>	Masa del electrón
<i>a</i>	Constante de red
<i>Ge</i>	Germanio

Si	Silicio
n	Semiconductor tipo “ n ”
p	Semiconductor tipo “ p ”
$CSV\!T$	Close Space Vapor Transport
eV	Electronvolt
T_d	Grupo puntual
SEM	Scanning Electron Microscopy, Microscopio Electrónico de Barrido
I_{FL}	Intensidad de Fotoluminiscencia
I_b	Intensidad de la banda de baja energía
$I_{láser}$	Intensidad del Láser
ϵ_1, ϵ_2	Energías de activación de los procesos térmicamente activados en FL .
V_{Cd}	Vacancias de Cadmio

INTRODUCCIÓN

El consumo global de energía crece cada año y el desarrollo de ciertas fuentes alternativas de energía se hace cada vez más importante. La posibilidad de reducir la dependencia mundial de los combustibles fósiles hoy en día plantea graves problemas. Aunque en la actualidad existen energías alternativas como la energía nuclear, hidráulica, solar, eólica y geotérmica, éstas sólo alcanzan el 14 % del consumo mundial de energía. Hasta la fecha, la utilización de energías alternativas se ha visto frenada por dificultades tecnológicas y ambientales. Por ejemplo, aunque el uranio que se utiliza en la fisión nuclear es abundante, el riesgo de accidentes nucleares y las dificultades asociadas con el almacenamiento de los residuos radiactivos, han provocado el declive de la energía nuclear. En cambio, las energías solar y eólica parecen seguras desde un punto de vista ambiental, pero son poco fiables como fuentes de energía estables. Es necesario entonces, estudiarlas, mejorarlas y desarrollarlas para utilizarlas ampliamente. La Energía Solar en particular, es la energía radiante producida en el Sol como resultado de reacciones nucleares de fusión, la cual llega a la Tierra a través del espacio en cuantos de energía llamados *fotones*, que interactúan con la atmósfera y la superficie terrestres.

Con el propósito de desarrollar dispositivos capaces de aprovechar al máximo este tipo de energía, se pretende con el presente trabajo acercar el desarrollo y optimización de películas delgadas semiconductoras para el mejoramiento de las celdas solares, estudiando para ello fenómenos físicos básicos que conlleven a un mejor entendimiento de sus propiedades.

Uno de los aspectos en el procesamiento de celdas solares basadas en la unión *CdS/CdTe* son los tratamientos químicos o térmicos a los cuales son sometidos tanto la película tipo “*n*” (*CdS*), como la película tipo “*p*” (*CdTe*), que forman la denominada unión *p-n*. Uno de estos tratamientos térmicos y el cual ha demostrado tener efectos positivos en la eficiencia de la celda solar del tipo *CdS/CdTe* es el tratamiento térmico con Cloruro de Cadmio (*CdCl₂*) [1]; que ayuda en la eliminación de defectos (vacancias de cadmio principalmente); coadyuvando a una mejor calidad cristalina de estos semiconductores, así como una mejora en su calidad en términos de la eficiencia de la celda solar como tal.

El efecto del tratamiento térmico con *CdCl₂* ha sido estudiado en muestras de *CdTe* procesadas por diversas técnicas, *CSVT* y Electro-depósito fundamentalmente, [1].

Debido a la necesidad de procesar celdas solares del tipo $CdS/CdTe$ en área grande ($15 \times 30 \text{ cm}^2$) y considerando que el Grupo de Física del Estado Sólido ha tenido avances en este aspecto, es una tarea inmediata estudiar el efecto del tratamiento térmico con $CdCl_2$ en películas policristalinas de $CdTe$ depositadas por Erosión Catódica Magnetoplanar (Sputtering); razón de la presente tesis.

El Teluro de Cadmio ($CdTe$), es un compuesto semiconductor cristalino, formado por los elementos cadmio y telurio de los grupos II-VI de la tabla periódica, conformando una estructura cristalina cúbica estable (zincblenda del grupo espacial $F43m$). En su forma cristalina, este es un semiconductor de banda prohibida directa, con un valor de banda prohibida de energía (E_g) de 1.47 eV , a temperatura ambiente.

Para iniciar el desarrollo de la presente tesis, recordemos primero algunas nociones básicas de la física del estado sólido.

I.1. Semiconductores y Teoría de Bandas

Un *semiconductor* es un material generalmente sólido capaz de conducir la electricidad mejor que un aislante, pero peor que un metal. La *conductividad eléctrica*, que es la capacidad de conducir la corriente eléctrica cuando se aplica una diferencia de potencial, es una propiedad física manipulable. Ciertos metales, como el cobre (Cu), la plata (Ag) y el aluminio (Al) son excelentes *conductores*. Por otro lado, ciertos materiales como el diamante o el vidrio son muy malos conductores, es decir, son *aislantes*. A temperaturas muy bajas, los semiconductores puros se comportan como aislantes. Sometidos a altas temperaturas, mezclados con impurezas o en presencia de luz, la conductividad de los semiconductores puede aumentar de forma espectacular y llegar a alcanzar niveles cercanos a los de los metales. Las propiedades de los semiconductores son parte de la física del estado sólido.

I.1.1. Conductores y Aislantes

Los metales se caracterizan por su alta conductividad eléctrica. Considérese, por ejemplo, el magnesio metálico. La configuración electrónica del Mg es $[Ne]3s^2$, de

modo que cada átomo tiene dos electrones de valencia en el orbital $3s$. En un metal los átomos se encuentran acomodados muy cerca unos de otros de tal forma que los niveles energéticos de cada átomo se ven afectados por los de los átomos vecinos, lo cual da lugar a traslape de orbitales. La interacción entre dos orbitales atómicos conduce a la formación de un orbital molecular de *enlace* y otro de *antienlace*. Como el número de átomos existentes, incluso en un pequeño trozo de sodio metálico es demasiado grande, el correspondiente número de orbitales moleculares que se forman es también muy grande. Estos orbitales moleculares tienen energías tan parecidas que se describen en forma más adecuada como una *banda*. Este conjunto de niveles tan cercanos en energía se conoce como *banda de valencia*, como se muestra en la Figura I.1.1. La parte superior de los niveles energéticos corresponde a los orbitales moleculares deslocalizados vacíos, que se forman por el traslape de los orbitales $3p$. Este conjunto de niveles vacíos cercanos energéticamente se llama *banda de conducción*.

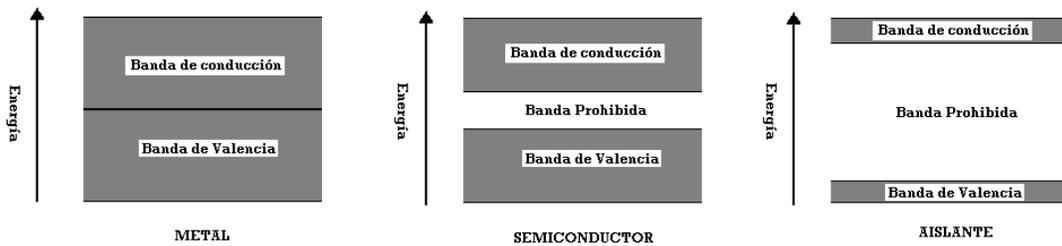


Figura I.1.1. Bandas de Valencia y Conducción en distintos materiales.

Se puede imaginar al magnesio metálico como un conjunto de iones positivos inmerso en un mar de electrones de valencia deslocalizados. La gran fuerza de cohesión resultante de la deslocalización es en parte responsable de la fortaleza evidente en la mayoría de los metales. En virtud de que las bandas de valencia y de conducción son adyacentes, se requiere sólo una cantidad despreciable de energía para promover un electrón de valencia a la banda de conducción, donde adquiere libertad para moverse a través de todo el metal, dado que la banda de conducción carece de electrones. Esta libertad de movimiento explica el hecho de que los metales sean capaces de conducir la corriente eléctrica, esto es, que sean buenos conductores.

¿Por qué las sustancias como la madera o el vidrio no conducen la electricidad? La Figura 1.1.1 da una respuesta a esta pregunta. Básicamente, la conductividad eléctrica de un sólido depende del espaciamiento y el estado de ocupación de las bandas de energía. Otros metales se parecen al magnesio en el hecho de que sus bandas de valencia son adyacentes a las de conducción y, por lo tanto, estos metales actúan fácilmente como conductores. En un aislante la brecha entre las bandas de conducción y de valencia es considerablemente mayor que en un metal: en consecuencia, se requiere mucho mayor energía para excitar un electrón a la banda de conducción. La carencia de esta energía impide la libre movilidad de los electrones. El vidrio, la madera y el hule son aislantes comunes.

1.2. Semiconductores

Numerosos elementos, en especial el *Si* y el *Ge* del grupo IVA, tienen propiedades intermedias entre las de los metales y las de los no metales y, por ello se denominan *elementos semiconductores*. La brecha energética entre las bandas llenas y las vacías en estos sólidos es mucho menor que en el caso de los aislantes, si se suministra la energía necesaria para excitar electrones de la banda de valencia a la de conducción, el sólido se convierte en un conductor. Nótese que este comportamiento es opuesto al de los metales. La capacidad de un metal para conducir la electricidad disminuye al aumentar la temperatura, ya que se acentúa la vibración de los átomos y esto tiende a romper el flujo de electrones.

Dentro de los sólidos semiconductores están el germanio y el silicio, los cuales cristalizan en la estructura diamante (cúbico). En esta estructura, los enlaces son predominantemente de carácter covalente, y en consecuencia altamente direccionales. Los electrones de enlace pueden considerarse como localizados entre los átomos a lo largo de la dirección del enlace. En un sólido estructuralmente perfecto e idealmente covalente, los electrones están restringidos a los enlaces. Les es imposible moverse a través del cristal, a menos que exista suficiente energía térmica disponible para separarlos de su estado de enlace al estado estable. El hueco (estado vacante en un enlace por par de electrones) también tiene libertad para moverse y actúa como un portador de carga positiva aunque es, en realidad, ausencia de una carga negativa.

Tanto el Germanio (*Ge*) como el Silicio (*Si*) tienen cuatro electrones en la órbita externa, la que por su distancia al núcleo correspondería que tuviese ocho electrones para lograr una configuración estable. Admitiremos como principio que, entre varios estados posibles, los sistemas de la naturaleza tienden a tomar el de mayor estabilidad. Es por esto, que tanto el *Ge* como el *Si* cuando se solidifican toman una estructura cristalina tal que cada átomo tiene a otros cuatro a su alrededor compartiendo con ellos un electrón en coparticipación ignorando la estabilidad de ocho electrones que necesita en su última capa. En consecuencia, cerca del cero absoluto el germanio tiene todos sus electrones con baja energía dentro de las bandas de valencia y se transforma en un aislante absoluto. En cambio a temperatura ambiente alguno de los electrones toman la energía necesaria para pasar a la banda de conducción y el germanio se comporta como un semiconductor (ver Figura 1.2.1). El electrón que se independiza de la atracción del núcleo se convierte en electrón libre y origina en la covalencia que se destruye, la ausencia de una carga negativa, que se denomina *hueco* (h^+). Se admite que este hueco se va corriendo sucesivamente a través del sólido, pues puede ser llenada por electrones de covalencias vecinas originando en ellas el nuevo hueco (ver Figura 1.2.2).

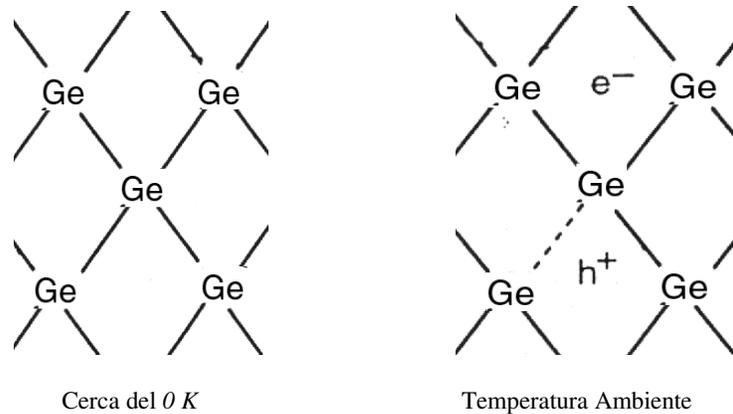


Figura 1.2.1. Forma de enlace del *Ge* a distinta temperatura, hueco (h^+) y electrón libre (e^-)

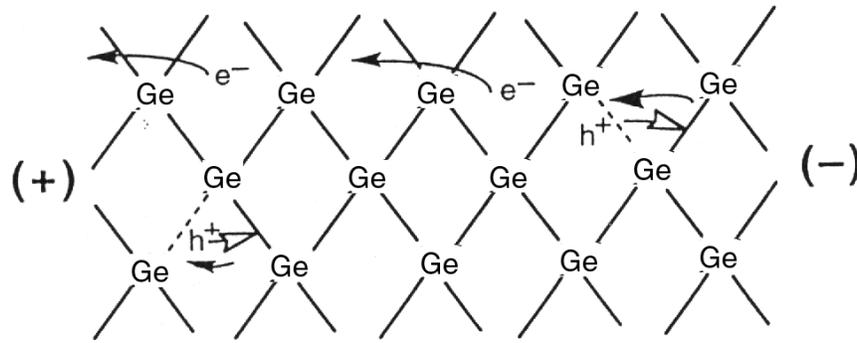


Figura I.2.2. Orientación de electrones libres y huecos frente a una diferencia de potencial en el semiconductor.

En muchos aspectos, los huecos actúan como portadores de carga positiva y su comportamiento puede explicarse usando el concepto de masa efectiva negativa para los electrones de valencia. La *movilidad* de un portador de carga está limitada por las colisiones con los átomos de impureza y los *fonones*. Los portadores en exceso pueden crearse por radiación y aniquilarse en los *centros de recombinación*.

La conductividad que presenta un semiconductor a temperatura ambiente se denomina *conductividad intrínseca* y mejora con la temperatura. Si a un trozo de *Ge* se le aplica una diferencia de potencial ésta logrará orientar los electrones de manera tal que recorran el circuito dirigiéndose hacia el polo positivo mientras que los huecos se orientan recorriendo el circuito hacia el polo negativo.

Por supuesto que un electrón que se dirige al polo positivo saliendo del semiconductor y creando un nuevo hueco será compensado por otro electrón que entra por el polo negativo llenando otro hueco y manteniendo de esta manera el número de electrones y huecos originales.

Los huecos y los electrones en estado libre en un semiconductor son los llamados *portadores de corrientes*.

Los semiconductores se caracterizan por una banda de valencia casi llena separada de una banda de conducción casi vacía, por un intervalo de energía de 2 eV o menor. Debido a la temperatura, la energía del movimiento térmico permitirá a una fracción pequeña de los electrones de la banda de valencia pasar a la banda de conducción. Esta fracción aumenta cuando la temperatura aumenta, como lo indica la distribución de *Fermi-Dirac*. En efecto, la conductividad eléctrica de un aislante aumenta a medida que

sube la temperatura.

I.2.1. Semiconductores Extrínsecos

La impurificación consiste en agregar al semiconductor (como *Si* o *Ge*) átomos de otros elementos, hablamos de una contaminación de un átomo contaminante por cada 10^8 átomos de la red. Una de las impurezas usadas es el Arsénico (*As*) que tiene cinco electrones en la última capa, necesitando tres para lograr la configuración estable de ocho electrones.

Para ejemplificar este tipo de semiconductores extrínsecos, consideremos que en condiciones adecuadas de presión y temperatura los cristales de *Ge* en presencia de *As*, desplazan a los átomos de *Ge* y con cuatro de sus electrones forma cuatro enlaces covalentes compartiendo electrones con otros cuatro átomos de *Ge* logrando ocho en la última capa a expensas de liberar el quinto a la red. El electrón libre que se incorpora al sólido mejora la conductividad del mismo porque se aumenta dentro del sólido el número de portadores de corriente libres (electrones). Ver Figura I.2.1.1.

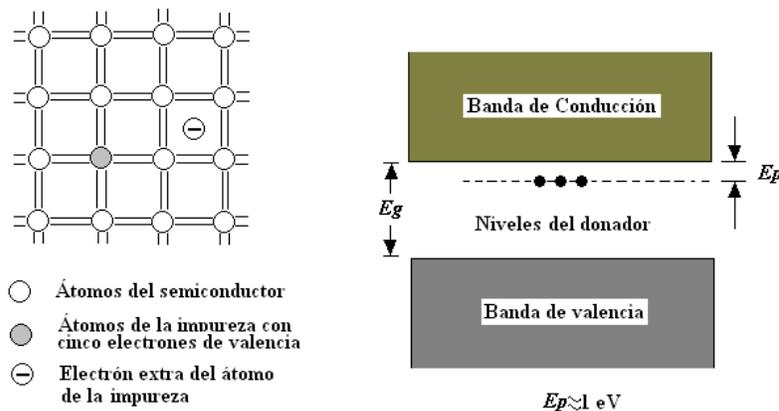


Figura I.2.1.1. Semiconductor tipo “n”.

El Ion arsénico (+) que se forma constituye un hueco fijo ya que los electrones de la órbita externa están formando una configuración estable sin necesidad que intervenga otro electrón. El nuevo semiconductor formado por la impurificación se denomina semiconductor tipo “n”. La impureza que lo originó, en este caso el arsénico, se denomina impureza donadora; porque dona un electrón a la red. Como en este caso, lo que se ha aumentado el número de electrones libres en los semiconductores del tipo “n”,

a los electrones se les llama portadores mayoritarios, ya que éstos predominan respecto de los huecos.

En un semiconductor intrínseco, el número de huecos es igual al número de electrones de conducción. Cuando hay un campo eléctrico aplicado, los electrones se mueven en una dirección y los huecos en la dirección opuesta.

I.2.2. Semiconductores Intrínsecos

El *Ge* se puede contaminar también con otras impurezas como el Boro (*B*) o el Indio (*In*). Tanto uno como el otro tienen tres electrones de valencia en la última capa y también en condiciones adecuadas de presión y temperatura éstos pueden sustituir a un átomo de *Ge* de la red, pero al hacer esto, en las covalencias vecinas faltaría un electrón generando un hueco positivo. Éste genera inestabilidades y tiende a ser llenado con electrones de covalencias vecinas pasando el hueco alternativamente entre los átomos de la red, es decir, contrariamente a lo que hacía el Arsénico, el Boro deja huecos libres forzando a los electrones a ocuparlos haciendo que éstos queden en minoría resultando como portadores mayoritarios los huecos. Este nuevo semiconductor se denomina tipo “*p*” y a la impureza, *aceptora* ver Figura I.2.2.1.

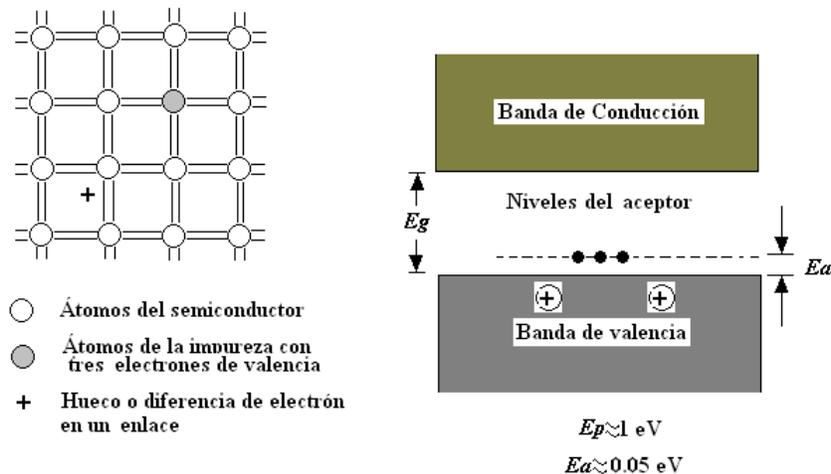


Figura I.2.2.1. Semiconductor tipo “*p*”.

Cuando la conducción es dominada por impurezas aceptoras o donadoras el material se denomina *semiconductor extrínseco*.

I.2.3. Unión p-n

Una unión *p-n* se obtiene por la unión de un semiconductor tipo “*p*” y uno “*n*”. En el tipo “*p*” los portadores mayoritarios son huecos y tratarán de difundirse hacia el lado “*n*”, por lo contrario los portadores mayoritarios del semiconductor tipo “*n*”, que son los electrones, tratarán de difundirse ocupando parte del lado “*p*”.

Ya que tanto uno como otro semiconductor son neutros, cada electrón que deja el “*n*” y pasa al “*p*” carga negativamente al “*p*” y positivamente al “*n*” y cada hueco que pase del “*p*” al “*n*” aumenta también la positividad de “*n*” y la negatividad de “*p*”.

Al principio los primeros electrones y huecos que difunden cerca de la unión no encuentran resistencia de ningún campo eléctrico pero a medida que van cruzando la unión van dejando una zona sin portadores y creando un potencial eléctrico intenso que actúa en contra del movimiento de otros portadores que quieren intentar el mismo camino. Llega un momento en que los portadores que no han cruzado la unión, si quieren hacerlo, necesitan energía extra para vencer el potencial y pasar la zona de agotamiento que es del orden de una micra ($10^{-6} m$). Ver Figura I.2.3.1.

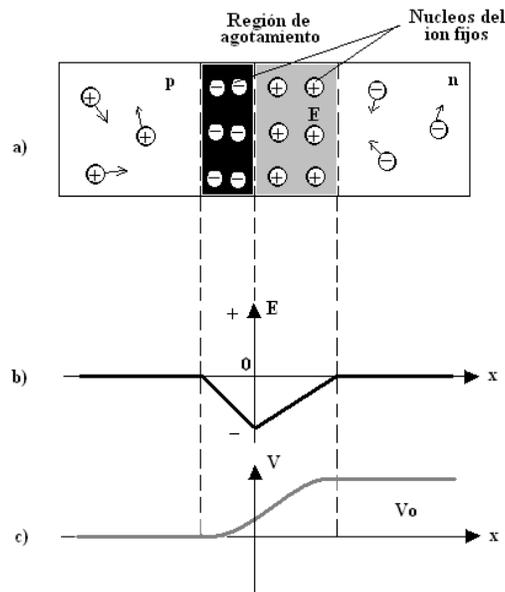


Figura I.2.3.1. Diodo semiconductor.

El ancho de la zona de agotamiento depende de la concentración de los portadores mayoritarios.

El dispositivo que se analiza constituye lo que se llama un *diodo semiconductor de estado sólido*.

PROPIEDADES BÁSICAS DEL *CdTe*

En las Figuras *II.1* y *II.2*, se ilustran las estructuras del diamante y la zincblenda, así como la zona de Brillouin de tal estructura. Las líneas que conectan los átomos de estas estructuras representan los enlaces covalentes de los pares de electrones que están dispuestos tetrahédricamente alrededor de cada átomo. En estas dos estructuras, cada átomo tiene cuatro vecinos contiguos. En el caso del diamante, la estructura se puede considerar como dos redes cúbicas centradas en la cara que se intercalan una en la otra, desplazándose entre sí a lo largo de la diagonal del cubo en $\frac{1}{4}$ de la longitud de dicha diagonal. Por tanto, la red tiene una simetría cúbica. La descripción anterior de la red del diamante se puede entender mejor estudiando la Figura *II.1*, en donde se muestra cómo la red del diamante se puede escribir mediante una celda unitaria cúbica. El silicio, el germanio y el estaño a-(gris) se cristalizan también en la estructura del diamante. En el caso de la zincblenda, la estructura se puede representar como dos redes cúbicas centradas en la cara que tienen una interpenetración, al igual que el diamante, excepto que una de las redes cúbicas centradas en cara se compone por completo de átomos de zinc y la otra está constituida totalmente por átomos de S. Por supuesto, esta estructura reticular también tiene simetría cúbica. Los compuestos semiconductores III-V *InSb*, *GaAs*, *GaSb*, *InP*, *GaP*, etc., se cristalizan con esta misma estructura. Lo “compacto” del empaquetamiento de los átomos en cualquier estructura dada se puede inferir del número de vecinos más cercanos que rodean a cada átomo. Esta cifra, que con frecuencia se denomina *número de coordinación* del cristal, puede variar de un máximo de 12 en las estructuras de empaquetamiento compacto hasta cuatro, en el caso del diamante y la zincblenda, cuyas estructuras son relativamente *abiertas*.

Entonces, la estructura zincblenda consiste en dos redes cúbicas centradas en las caras interpenetradas una en otra y desplazadas a lo largo de la diagonal por $(a/4, a/4, a/4)$ donde a es la constante de red igual a 3.5 nm , aunque también posee una fase hexagonal con a igual a 3.3 nm . En *CdTe* siempre predomina la red cúbica.

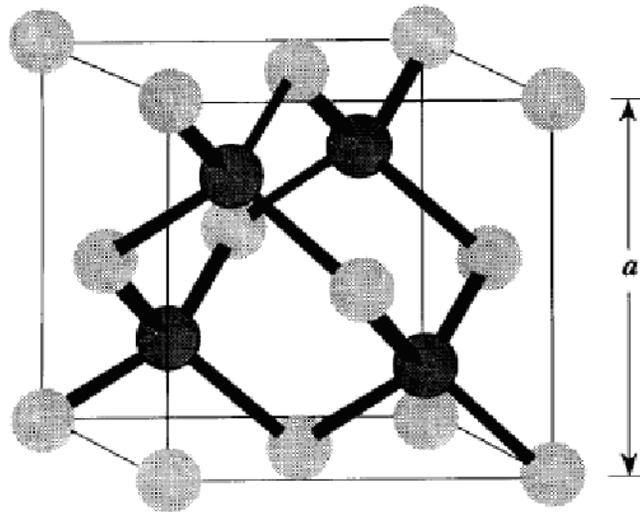


Figura II.1. Estructura Zincblenda.

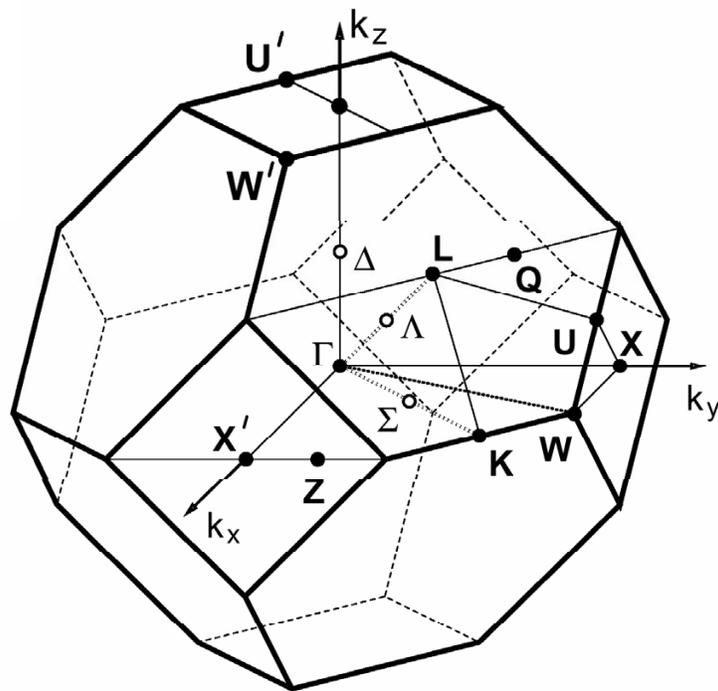


Figura II.2. Zona de Brillouin de la estructura Zincblenda, mostrando direcciones de alta simetría.

Para representar las zonas de Brillouin de alta simetría, ver Figura II.2, la notación utilizada es la siguiente: Usamos letras griegas para denotar los puntos y líneas de alta simetría *dentro* de la zona de Brillouin y con letras romanas a los puntos *sobre las superficies* de la zona de Brillouin.

Γ denota siempre el centro de la zona de Brillouin, Δ , Λ y Σ denotan las tres direcciones de alta simetría en la zona de Brillouin para la estructura zincblenda.

El *grupo puntual* (grupo de operaciones de simetría de una molécula) del cristal zincblenda es el grupo T_d que se considera en la molécula del metano (CH_4) formando un tetraedro regular, con cinco representaciones irreducibles, sin embargo, las funciones de onda de un cristal con un vector de onda k en el centro de la zona de Brillouin siempre es transformada en una forma específica por las representaciones irreducibles del grupo puntual del cristal. De aquí que estas funciones de onda en Γ del cristal zincblenda, pueden ser clasificadas de acuerdo a estas cinco operaciones irreducibles. En la física de semiconductores es común usar Γ más un subíndice “i” (Γ_i) para etiquetar estas operaciones irreducibles de T_d , además de que aparte de estas operaciones irreducibles le son agregadas otras cinco que corresponden a la paridad negativa de las mismas (marcadas con primas), así finalmente tenemos 10 de estas operaciones irreducibles.

Tabla II.1. Principales propiedades del *CdTe*.

Principales propiedades del <i>CdTe</i> .	
Banda prohibida	1.47 eV
Coefficiente de absorción	$>10^5 \text{ cm}^{-1}$. En celdas solares, los fotones son absorbidos muy cerca de la heterounión (<i>CdS-CdTe</i>).
Estabilidad del compuesto de acuerdo a su diagrama de fase	$>500 \text{ }^\circ\text{C}$
Presión de vapor de Cd y del Te	$>\text{CdTe}$ (mayor que el propio compuesto).
Tipo de enlace	Generalmente <i>CdTe</i> forma enlaces covalentes, con carácter iónico presente pero no predominante.
Energía de enlace	$>5 \text{ eV}$, lo que le da alta estabilidad térmica y química.
Resistividad	Altamente resistivo y difícil de impurificar a dosis mayores a 10^5 ohms-cm .
Técnicas de deposición	Presenta facilidad para procesar (más de una docena de técnicas de deposición entre ellas <i>CSVT</i> , <i>Sputtering</i> , etc.).
Peso Molecular	240.02
Densidad	5850 kg/m^3
Constante de Red	0.648 nm a 300 K
Modulo de Young	52 Gpa
Razón de Poisson	0.41
Masa Efectiva Electrónica	$0.11 m_e$
Masa Efectiva de huecos	$0.4 m_e$
Punto de Fusión	1314 K
Conductividad Térmica	$6.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 293 K
Capacidad Calorífica Específica	$210 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 293 K
Coefficiente de Expansión Térmica	$5.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a 293 K
Índice de refracción	2.649 en $10\mu\text{m}$
Solubilidad	<i>CdTe</i> tiene muy baja solubilidad en agua. También por muchos ácidos incluyendo: Clorhídrico, Hydrobrómico formando gas (toxico) Telurio de hidrógeno.
Estructura Física	Teluro de Cadmio esta disponible comercialmente en polvo o como cristales. Puede ser llevado a nanocristales.
Toxicidad	El Teluro de Cadmio es toxico y cancerigeno. No debe ser ingerido ni siquiera inhalado en polvo, manejar con guantes.

Dentro de las propiedades físicas se encuentra que a temperaturas altas aparece una pequeña desviación de la estequiometría en forma de una pequeña carencia de *Cd*, lo que lo hace tipo *p*. Una de las propiedades ópticas del *CdTe* es que es transparente $\lambda=845 \text{ nm}$ ($0.85 \mu\text{m}$).

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

III.1. Sistema de Erosión Catódica Magneto-Planar a Radiofrecuencia (sputtering)

El crecimiento de películas delgadas por la técnica de erosión catódica magneto-planar “sputtering” para potenciales aplicaciones ópticas y eléctricas, ha sido de suma importancia y de gran interés en los últimos años. Esta técnica permite depositar películas de materiales, que por otras técnicas es prácticamente imposible, por ejemplo, cuando se requiere depositar aleaciones, películas aislantes, cerámicas, materiales con buena adhesión, materiales amorfos o inclusive en crecimientos epitaxiales a baja temperatura. Lo que la hace de aplicación común, compitiendo con otras técnicas como la de evaporación en vacío.

La *erosión catódica o sputtering* es un proceso por el cual, la superficie de un blanco polarizado negativamente es desintegrado bajo la acción del bombardeo de iones positivos de un gas inerte. En la teoría propuesta por Pease [2] se visualiza el proceso de sputtering como un proceso de transferencia de cantidad de movimiento, en donde el ión al incidir sobre el blanco produce un impulso primario sobre un átomo de la superficie. El átomo golpeado puede penetrar en el blanco o ser expulsado, dependiendo de la dirección y de la intensidad del impulso recibido.

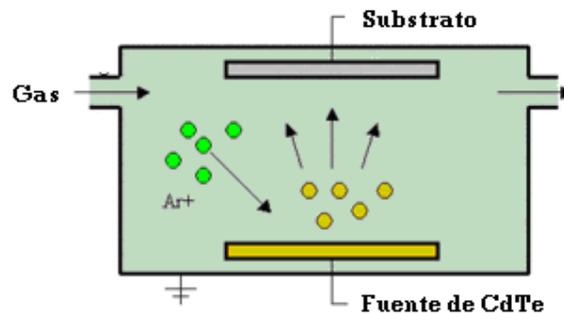


Figura III.1.1. Diagrama del sistema Erosión catódica Magneto-planar “Sputtering”.

Los fenómenos básicos que tienen lugar en el interior de la descarga del plasma son: *Excitación, relajación, ionización y recombinación*. De estos fenómenos el más relevante es el de la ionización de los átomos neutros del gas inducido que se provoca

por la colisión de electrones acelerados por la diferencia de potencial entre los electrodos con dichos átomos. Cuando comienza el plasma, los iones positivos golpean al blanco y remueven principalmente átomos neutros por transferencia de momento. Estos se solidifican sobre el sustrato y dan paso a la formación de la película delgada. Existen además otras partículas y radiación electromagnética que se producen en el blanco (iones, electrones secundarios, Rayos X, fotones).

III.2. Técnicas de caracterización

Para la caracterización de las propiedades estructurales y ópticas de materiales semiconductores existe una gran variedad de técnicas experimentales. La estructura cristalina de los materiales determina de manera decisiva las características físicas de los mismos incluidos los estados electrónicos permitidos, de manera que la técnica de difracción de Rayos-X tiene una gran importancia. Por otra parte, el conocimiento de los estados de energía permitidos brinda la posibilidad de explicar las propiedades optoelectrónicas de éstos materiales por lo que técnicas como la espectroscopia de absorción y la de fotoluminiscencia, son empleadas muy frecuentemente para el estudio de tales propiedades.

III.2.1 Difracción de Rayos X.

La técnica de caracterización por medio de difracción de Rayos X (*DRX*), está basada en el principio de difracción de las ondas o partículas al pasar a través de una sustancia cristalina, que para aquellas hace las veces de la red de difracción y cuya longitud de onda es igual en orden de magnitud a la distancia interatómica media (10^{-10} m o 1 Å). El principal objetivo de esta técnica es la determinación del arreglo de los átomos en la red cristalina ya que permite determinar la estructura cristalina a partir del correspondiente patrón de difracción.

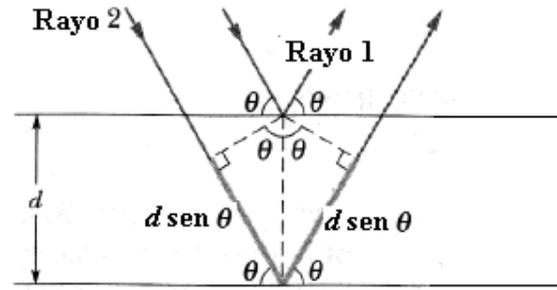


Figura III.2.1.1. Elementos geométricos de la Difracción de Rayos-X.

La DRX consiste en hacer incidir un haz de *R-X* monocromático sobre la superficie de la muestra y analizar el espectro angular del haz reflejado. Aplicando la teoría de reflexión de Bragg se determina la posición de los planos cristalinos preferenciales en la muestra. Para el caso de las redes cristalinas se obtiene un patrón de picos, cuya posición se determina por un ángulo θ , llamado ángulo de Bragg, a partir del cual se pueden conocer las características microestructurales.

En general, la energía de un fotón está relacionada con la correspondiente longitud de onda asociada. La expresión que las relaciona es:

$$\lambda = \frac{12400\text{\AA}}{\varepsilon} \quad (\text{III.1})$$

donde ε es la energía en electrón-volts (*eV*) y λ (lambda) es la correspondiente longitud de onda en nanómetros (*nm*).

Para el estudio cristalográfico se requieren fotones de energía en el rango de *10-50 keV*, región que corresponde a longitudes de onda del orden de *angstroms* (10^{-10} m).

En la Figura III.2.1.1, se muestra esquemáticamente la existencia de los planos paralelos separados por una distancia *d*, con la radiación incidente según el plano del papel. La diferencia de camino óptico entre los rayos reflejados por los dos planos adyacentes es $2d\text{sen}\theta$, donde θ se mide a partir del plano. La interferencia constructiva se encuentra cuando la diferencia de camino óptico de la radiación difundida por los planos sucesivos es un número entero de la longitud de onda de la radiación incidente, es decir:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (\text{III.2})$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los Rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

De la Figura III.2.1.1, observamos que solamente para ciertos ángulos θ las reflexiones en todos los planos paralelos se suman en fase para producir un haz intenso (haz difractado). Así entonces, con ayuda de la difracción de Rayos-X podemos identificar planos en la estructura cristalina del semiconductor.

Para que se observe la difracción se requiere *barrer* el ángulo del haz de Rayos-X reflejado de la muestra semiconductor, ya que la longitud de onda es fija según el blanco metálico utilizado, además de que la dirección del haz incidente también es fijo. Por lo tanto, el ángulo de referencia para el haz reflejado es 2θ , donde θ es el ángulo formado por la superficie de la muestra y el haz incidente.

De esta manera, con el espectro de difracción aparecerán máximos (picos) de difracción, según la orientación preferencial que tenga el arreglo cristalino (o policristalino). Analizando este *difractograma* podremos obtener información sobre la estructura cristalina del semiconductor.

El instrumento empleado para efectuar la caracterización de las muestras con esta técnica, fue un difractómetro de Rayos X Siemens D500.

III.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM)

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4000 \AA . La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.5 \AA .

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que

dirigen y enfocan el haz de electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

Un *microscopio electrónico de barrido* crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un *SEM*, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El *SEM* explora la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos *200000* veces o más. Su resolución está entre *3-20 nm*, dependiendo del microscopio.

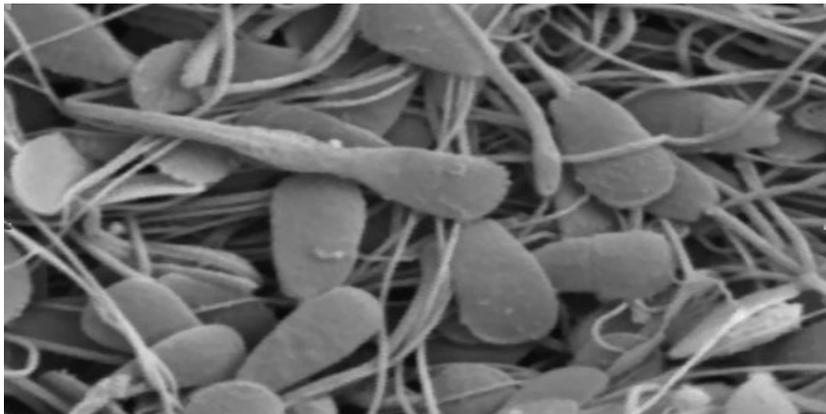


Figura III.2.2.1. Espermatozoides bovinos, gentileza Dr. G. Crudelli, Fac. Veterinarias, UNNE, Argentina.

III.2.3 Transmitancia UV-VIS

En el proceso de absorción, un fotón de energía conocida $h\nu$ excita a un electrón desde un estado de menor energía hacia un estado de mayor energía en la estructura de bandas de un semiconductor.

La absorción de fotones de energía mayor que el ancho de banda prohibida (E_g), promueve electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, de manera que por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia. Los pares electrón-hueco fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, se recombinan rápidamente (en tiempos de orden de los 30 ns), liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa). La absorción de fotones de energía menor que E_g es prácticamente nula, mientras que la absorción aumenta drásticamente para longitudes de onda mayores o iguales

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{III.3})$$

Así entonces, interesa realmente la atenuación (absorción) de la radiación cuando ésta pasa a través de una capa y/o película semiconductor de espesor d . Supongamos que un haz monocromático de intensidad I_0 y longitud de onda λ , se propaga en la dirección perpendicular a la superficie del semiconductor, que tiene espesor x , si I es la intensidad transmitida que emerge de la cara opuesta, el coeficiente de transmisión está dado por $T = \frac{I}{I_0}$. Para múltiples reflexiones dentro de la capa semiconductor de espesor d , T está dado por:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{(1-R^2) e^{-2\alpha d}} \quad (\text{III.4})$$

Donde R es el coeficiente de reflexión en la interfase aire-semiconductor [3]. Cerca del borde de esta banda, la parte imaginaria del índice de refracción $k = \frac{\lambda\alpha}{4\pi}$ es muy

pequeño comparada con la parte real n , de manera que el coeficiente de reflexión está dado por:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \approx \frac{[n-1]^2}{[n+1]^2} \quad (\text{III.5})$$

El mecanismo dominante en la absorción óptica en un semiconductor de banda prohibida directa E_g , que es el caso del $CdTe$, es la transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción [3]. Suponiendo bandas parabólicas se ha mostrado que si un fotón de energía $E=h\nu$ crea directamente un par electrón-hueco (como lo es en el borde de la banda en un semiconductor de banda prohibida directa) el coeficiente de absorción está dado por [3]:

$$\alpha = A(E - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.6})$$

Donde A es una constante y depende solo de las propiedades del semiconductor. De esta manera, el conocimiento del coeficiente de absorción $\alpha=\alpha(\lambda)$ permite determinar la magnitud de la banda prohibida (E_g).

Para obtener $\alpha(\lambda)$ de los datos medidos, consideramos el hecho de que n y por lo tanto R varían de forma muy ligera para un amplio rango de energía en nuestros datos. De (III.4) podemos ver que cuando $\alpha=0$:

$$R = \frac{1-T}{1+T} \quad (\text{III.7})$$

con el valor de R conocido, los valores de $T(\lambda)$ obtenidos y el espesor de nuestras muestras (x), de (III.4) podemos calcular el valor de α en cada longitud de onda de la región con mayor absorbancia [3]:

$$\alpha = -x^{-1} \ln \frac{\left\{ (1-R)^4 + 4T^2 R^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - (1-R)^2}{2TR^2} \quad (\text{III.8})$$

III.2.4 Fotoluminiscencia (FL)

La espectroscopia de fotoluminiscencia (*FL*) en semiconductores, es una técnica espectroscópica en la cual se analiza la emisión de luz (radiación) proveniente de una muestra foto-excitada con radiación monocromática. La técnica de *FL* es una herramienta importante para el análisis de la estructura de los estados electrónicos en materiales semiconductores [4].

Cuando se hace incidir en un semiconductor un fotón con energía $h\nu$ mayor que E_g (el ancho de la banda prohibida del material) se excita un electrón desde el techo de la banda de valencia a un estado dentro de la banda de conducción, generándose un hueco en la banda de valencia. El par electrón-hueco puede quedar ligado, creándose un estado excitado llamado “excitón”, cuya energía de enlace es menor que E_g en una cantidad igual a la energía de amarre del par electrón-hueco. Los excitones pueden ser atrapados por una impureza donadora o por una aceptora. En tal caso se designan como excitones ligados. Los excitones decaen radiativamente, emitiendo luz con energía menor a E_g .

En la Figura III.2.4.1 se presentan de forma esquemática los diferentes tipos generalizados de transiciones electrónicas que originan señales (bandas) de *FL*, que a continuación se explican.

- a) Proceso de absorción de fotones mediante el cual, un electrón es excitado a la banda de conducción quedando un hueco en la banda de valencia; es decir, un fotón incidente crea un par electrón-hueco.
- b) El electrón en la banda de conducción decae térmicamente hasta el fondo de la banda; desde ésta posición (estado) puede decaer a la banda de valencia y recombinarse con un hueco en esta banda, emitiéndose así un fotón con energía E_g , la transición denominada *banda-banda*.

En los incisos restantes se muestran transiciones que involucran niveles generados por impurezas donadoras o aceptoras así como por defectos intrínsecos.

- c) Es una transición que involucra la recombinación de un electrón en un estado donador con un hueco en la banda de valencia.
- d) Es una transición que involucra la recombinación de un electrón en la banda de conducción con un hueco en un estado aceptor.

- e) Es una transición que involucra la recombinación de un electrón en un estado donador con un hueco en un estado aceptor.

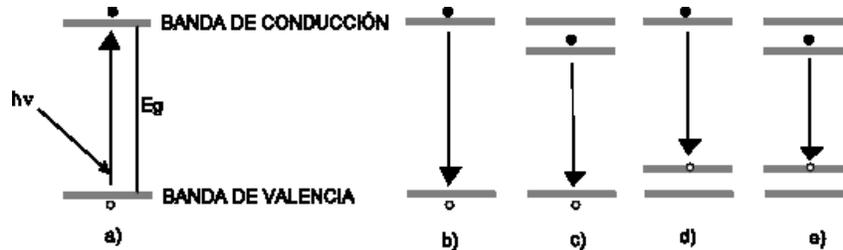


Figura III.2.4.1. Transiciones radiativas comúnmente observadas en materiales semiconductores.

Así entonces mediante la posición de energía de la banda de emisión de los espectros resultantes obtenidos por la técnica de fotoluminiscencia, se obtiene información sobre la diferencia de energía entre los estados ocupados y desocupados, la cual es la energía que corresponde a transiciones radiativas debidas a los diferentes procesos señalados: entre estados libres y ligados o entre estados libres, y a recombinaciones entre estados dentro de la banda prohibida. También podemos obtener información cualitativa acerca de la calidad cristalina de la muestra, teniendo en consideración factores como el ancho medio de los picos y la intensidad relativa de las bandas asociadas a estados dentro de la banda prohibida, los excitones entre ellos.

La fotoluminiscencia es la emisión de luz por ciertos materiales, cuando estos están relativamente fríos (se llama emisión fría en contraparte a la radiación emitida por el material cuando éste se calienta a temperaturas muy altas). La fotoluminiscencia en un material, ocurre cuando éste ha absorbido energía de alguna fuente luminosa, haces de electrones o por medio de reacciones químicas. La energía absorbida lleva a los átomos del material hacia estados electrónicos excitados, y debido a que los átomos excitados tienen un tiempo de vida media pequeño ($\sim 10^{-15}$ s), éstos vuelven a experimentar otra transición, de regreso hacia su estado base (estado de mínima energía), siendo liberada la energía absorbida en forma de luz, calor ó ambas.

En el proceso de luminiscencia, pueden distinguirse tres procesos:

- Creación de pares electrón-hueco (por la absorción de la luz), también por inyección de electrones (electroluminiscencia).
- Recombinación radiativa de los pares electrón-hueco.
- Escape de la radiación, desde la superficie de la muestra (debido a la recombinación).

Con la técnica de fotoluminiscencia, se puede obtener información sobre los niveles y densidad de estados electrónicos del material, así como identificación de réplicas fonónicas, procesos excitónicos, y en particular permite evaluar la calidad cristalina del material.

La fuente luminosa de alta intensidad la provee un láser de He-Ne Spectra Physics 2017 sintonizado a una longitud de onda: $\lambda=6328 \text{ \AA}$ y 3 mW de potencia. La señal proveniente del láser a través de una interfase es registrada en una *PC* que muestra los espectros de fotoluminiscencia tomados.

Mediante el sistema de espectroscopia de fotoluminiscencia se analizan las propiedades electrónicas de materiales semiconductores cristalinos y policristalinos.

La espectroscopia de fotoluminiscencia en semiconductores es una técnica de análisis espectral no destructiva de la emisión de luz de una muestra fotoexcitada con luz monocromática ,por lo que se considera una herramienta importante para el análisis de la estructura de los estados electrónicos de semiconductores como el Si, los compuestos de los grupos II-VI, III-VI ó compuestos ternarios.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV.1. Crecimiento de películas de *CdTe*

Las películas de *CdTe*, se depositaron sobre vidrio corning por medio de la técnica de Erosión Catódica Magneto Planar a Radio Frecuencia (Sputtering). La Figura IV.1.1 presenta esquemáticamente el corte transversal del sistema Sputtering con el cual realizamos el crecimiento de películas delgadas semiconductoras.

Para llevar a cabo el crecimiento primero se realiza un vacío mecánico (~ 1 mTorr) para posteriormente alcanzar un alto vacío (del orden de 10^{-6} mTorr) en la cámara. El blanco (ánodo) es una pastilla del material que va a ser depositado en este caso, el blanco utilizado es de *CdTe*, marca KJLC, con una pureza de 99.997 %, puesto sobre un magnetrón conectado a una fuente de radio frecuencia (RF). El porta substrato (cátodo) se coloca frente al blanco. El crecimiento se realiza bajo una atmósfera controlada de un gas noble, en este caso (Ar^+), en un rango de unos pocos mTorr (20 mTorr sccm Ar^+).

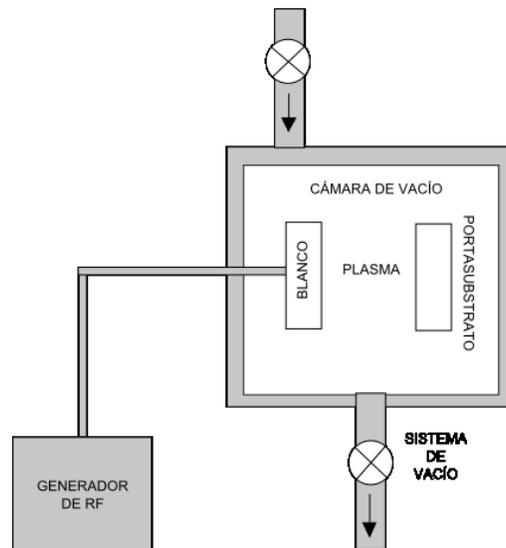


Figura IV.1.1. Principales componentes del Sistema de Erosión Catódica.

El sistema Sputtering y sus partes principales para el crecimiento de las películas utilizadas de *CdTe* en este trabajo se muestra en la Figura IV.1.2.

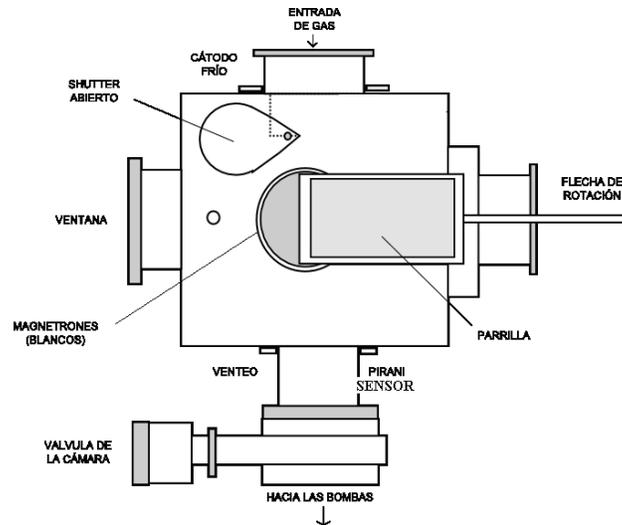


Figura IV.1.2. Corte transversal detallado del sistema de vacío de Sputtering.

Como blanco se utilizó una pastilla de $CdTe$. La pastilla está formada por polvo de $CdTe$ comprimido a ~ 25 Toneladas de presión y sujeta al magnetrón por medio de una capa de cobre (Cu).

El sistema de vacío está formado por dos bombas conectadas en serie, una bomba mecánica y otra turbo-molecular para el alto vacío en el rango de 10^{-3} - 10^{-9} Torr.

La fuente de radiofrecuencia genera una señal de 13.56 MHz. El acoplamiento de la fuente de radiofrecuencia con el blanco se logra por medio de un sistema de bobinas de plata aisladas con aire situado dentro de la caja de acoplamiento. La RF se conecta directamente al blanco de $CdTe$. El resto del sistema está aterrizado a excepción del sustrato. La potencia de RF está directamente ligada con la energía de los iones que bombardean el sustrato, por lo que ésta influye en la razón de crecimiento [5].

El mecanismo de depósito mediante la técnica de Erosión Catódica Magnetoplana (Sputtering), consiste de varias fases: Prevacío (preparación de la muestra), Vacío, Calentamiento del sustrato, Generación de plasma, Depósito de la película y Enfriamiento.

a) **Prevacío**

La primera fase consiste en colocar el sustrato e introducirlo dentro de la cámara de vacío de frente al blanco de $CdTe$. Es importante que el sistema esté aislado del ambiente.

b) Vacío

La segunda etapa es la generación de vacío primario y de vacío secundario. El vacío primario se obtiene mediante una bomba mecánica y el vacío secundario por medio de una bomba turbo-molecular. A mejor vacío, mayor el camino libre promedio y por lo tanto mejor calidad de las películas.

c) Calentamiento

La circulación de agua fría través de los magnetrones estará presente desde ahora en el proceso de crecimiento para evitar el sobrecalentamiento o el posible hundimiento del blanco de *CdTe*.

La fase de calentamiento tarda un tiempo aproximado de *60 min*. Ésta consiste en encender las lámparas infrarrojas, mediante un *variac*. Se hacen incrementos de *0.5 Ampers*, esperando *10 min* después de cada incremento a que se establezca la temperatura hasta alcanzar la temperatura de depósito (T_d), en nuestro caso *250 °C* durante *30 min*. Alcanzada la T_d , se abre la válvula de gas Argón.

d) Plasma

Una vez obtenida la temperatura de depósito sobre el sustrato, se sigue con la etapa más fina y laboriosa del proceso: La generación de plasma, que se obtiene mediante un sistema de *RF* y variando la potencia del generador. El sistema de *RF* se enciende y se obtiene una descarga umbral muy inestable. Para alcanzar una estabilidad de plasma, la potencia reflejada debe ser cercana a cero o cero. Esto se logra controlando y ajustando las perillas que regulan la capacitancia e inductancia de la unidad de *RF*.

e) Depósito

El depósito de las películas de *CdTe* fue sobre sustratos de vidrio *corning*, a $T_d=250\text{ °C}$ y un tiempo de depósito (t_d) de *30 min*.

f) Enfriamiento

El sistema de enfriamiento consiste en la circulación de agua fría a través de los cañones o magnetrones, con el propósito de que el blanco de *CdTe* no sufra ningún

daño. De lo contrario, sin agua fría circulando y los cañones operando, el material puede fundirse el blanco puede destruirse.

Una vez obtenida una serie de muestras de *CdTe* crecidas sobre vidrio corning, mediante la técnica de Sputtering, se llevaron a cabo los tratamientos térmicos con *CdCl₂*.

IV.2. Tratamiento Térmico (T.T.) y con *CdCl₂*

Tratamiento térmico

El tratamiento térmico consiste en calentar la muestra desde temperatura ambiente (~20 °C) hasta 400 °C (ésta temperatura se alcanza en aproximadamente 10 min) durante 30 min. Posteriormente se apaga la mufla y se permite el enfriamiento natural de la muestra (~3.5 hrs) hasta temperatura ambiente a la que se retira la muestra [1,6].

Tratamiento térmico con *CdCl₂*

Para realizar el tratamiento térmico en las películas tratadas con *CdCl₂*, previamente se preparó una solución sobresaturada de *CdCl₂* al 1 % disuelto en alcohol etílico. Con el propósito de que al contacto con la película, el alcohol se evaporara y sólo quedara el *CdCl₂*, la muestra de *CdTe* (*as-grown*), se colocó sobre una parrilla para calentarla a una temperatura de 85 °C. Para rociar la solución de *CdCl₂* sobre la muestra calentada, ésta se acopló a un pulverizador asistido por gas nitrógeno.

IV.3. Rayos-X

La caracterización por difracción de Rayos-X de las tres muestras: *as-grown*, tratada térmicamente y con *CdCl₂* se realizó en un difractómetro Siemens D500, con la línea de emisión K_{α} de cobre (*Cu*) y una longitud de onda de $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, un voltaje y una corriente de trabajo de 40 kV a 30 mA de corriente, controlando mediante una PC.

La Figura IV.3.1, muestra esquemáticamente la geometría del goniómetro en el difractómetro:

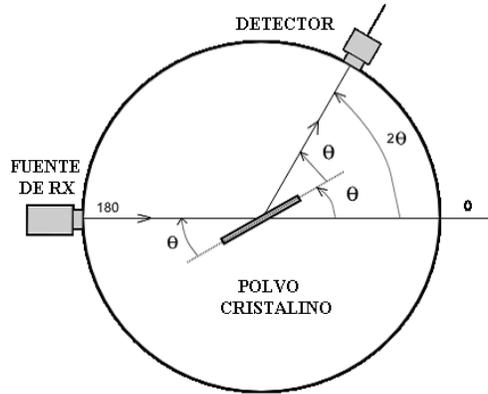


Figura IV.3.1. Diagrama la geometría y componentes principales del Goniómetro en el difractor de R-X.

Los difractogramas obtenidos se analizaron, identificando los picos de cada fase, las orientaciones preferenciales de cada una, las características generales de los picos más altos y mediante la *ley de Bragg*, las distancias entre planos de difracción en cada muestra.

IV.4. SEM

Las imágenes de cada muestra se obtuvieron mediante la técnica *SEM*, tomadas a una magnificación de 20000 aumentos a una diferencia de potencial de 15 KV, llevadas a cabo en el Departamento de Ingeniería Eléctrica del CINVESTAV mediante un equipo JEOL modelo LV-6060. Las imágenes describen físicamente la homogeneidad y distribución del *CdTe* depositado sobre el vidrio, mostrando claramente los defectos físicos en la superficie tales como tamaños de grano, huecos o espacios sin material, grietas, etc.

IV.5. Transmitancia UV-Vis

Cuando una muestra absorbe luz, la *potencia radiante* del haz de luz disminuye. La potencia radiante (I), es la energía por segundo y por unidad de área del haz de luz. La luz se hace pasar a través de un *monocromador* (prisma, red de difracción o incluso un filtro) para seleccionar una longitud de onda. La luz monocromática, con una potencia radiante (I_0), incide sobre la muestra. La potencia radiante del haz que emerge

por el lado opuesto de la muestra es I , como la muestra puede haber absorbido algo de luz, $I \leq I_0$ [7].

La *transmitancia*, T , se define como la fracción de la luz incidente que pasa a través de

$$\text{la muestra: } T = \frac{I_0}{I}$$

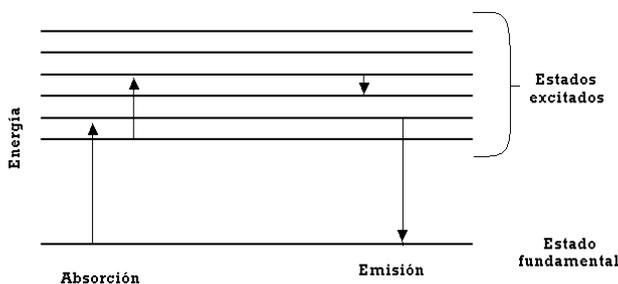


Figura IV.5.1. Cuando una molécula absorbe luz, aumenta su energía. Al emitir luz, disminuye su energía.

Por tanto, T puede obtener un valor entre 0 y 1. *El porcentaje de transmitancia* es simplemente $\%T$ y puede valer desde 0-100 %. La absorbancia (A) se define como

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) \quad (\text{IV.1})$$

Cuando no se absorbe luz, $I=I_0$ y $A=0$. Si se absorbe el 90 % de luz, se transmite el 10%, entonces $I=I_0/10$ y $A=1$. Si solamente se transmite el 1 % de luz, $A=2$. La absorbancia es llamada también *densidad óptica*.

La caracterización por transmitancia, fue realizada completamente de forma automática por medio de un espectrofotómetro Perkin-Elmer *UV-Vis* (Visible/Ultravioleta) de doble haz, modelo Spectrometer Lambda 2, el cual realiza la medición en el intervalo de 300-1200 nm. El espectrofotómetro está constituido por una fuente luminosa (lámpara de halógeno de cuarzo) que produce un haz intenso que se enfoca mediante una lente biconvexa sobre una red de difracción, obteniéndose un haz monocromático. La fuente luminosa de *UV* por otra parte, es proporcionada por una lámpara de arco de deuterio,

que emite en el intervalo de $200\text{-}400\text{ nm}$. En éste caso sólo se utilizó la fuente de luz visible. El haz de la lámpara después de pasar a través de monocromador y seleccionar una longitud de onda, pasa por una serie de rendijas e incide sobre un espejo semi-transparente que divide el haz en dos rayos, estos rayos golpean y atraviesan simultáneamente la muestra a medir y la referencia; finalmente los rayos inciden sobre un fotodetector. Las intensidades registradas por los dos fotodetectores se comparan mediante un divisor de voltaje. La señal resultante se analiza por medio de una *PC* la cual calcula la transmisión (T) en función de la longitud de onda del haz incidente (λ).

La Figura IV.5.2, muestra esquemáticamente como está constituido el espectrómetro utilizado:

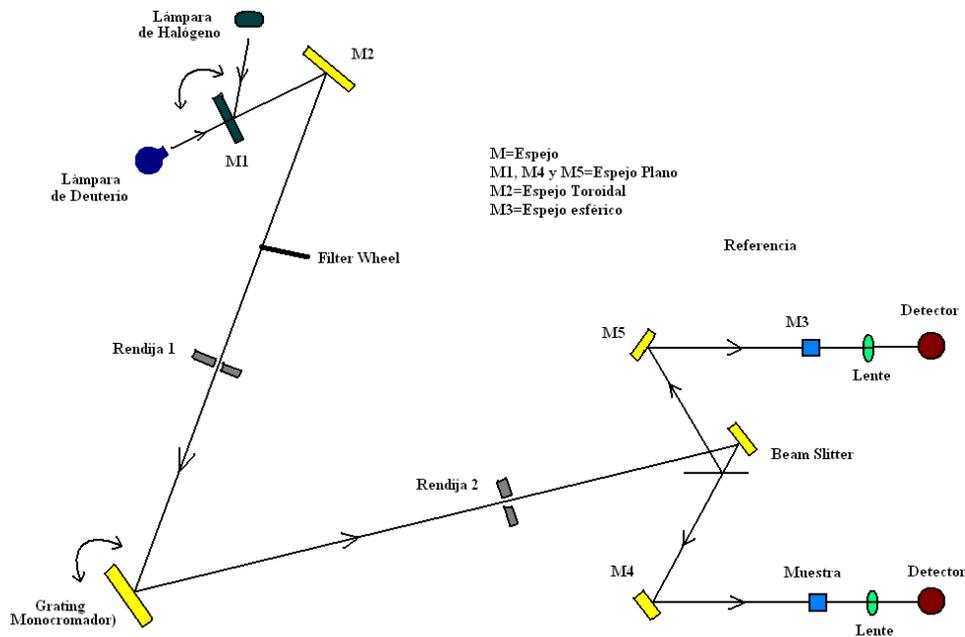


Figura IV.5.2. Diagrama sistema de medición por Fotoluminiscencia.

El proceso de medición de espectros por transmitancia consiste en medir anticipadamente el espectro de transmisión para el sustrato (vidrio corning), sobre el cual fue crecida la película; después se mide el espectro de cada muestra. De manera automática el espectrofotómetro resta la contribución del sustrato respecto al espectro de la muestra. Con los espectros obtenidos, fue posible calcular el coeficiente de absorción [3] (α) de la muestra y relacionarlo con las energías asociadas a cada longitud de onda $E(\lambda)$. Estos datos se utilizaron para determinar las energías de la banda prohibida E_g de cada muestra mediante un modelo matemático [3]. Se compararon con

las reportadas para el $CdTe$ en referencias previas [8]. Ya que el espectro de transmitancia $UV-Vis$ para la muestra con $CdCl_2$ no presenta región de interferencia en la zona de alta transmitancia, el espesor de la película fue medido de manera física y directa con un perfilómetro.

IV.6. Fotoluminiscencia

La Figura IV.6.1, presenta el diagrama en bloques del sistema experimental empleado para llevar a cabo las mediciones de fotoluminiscencia. El sistema experimental, está constituido por los elementos siguientes [4]:

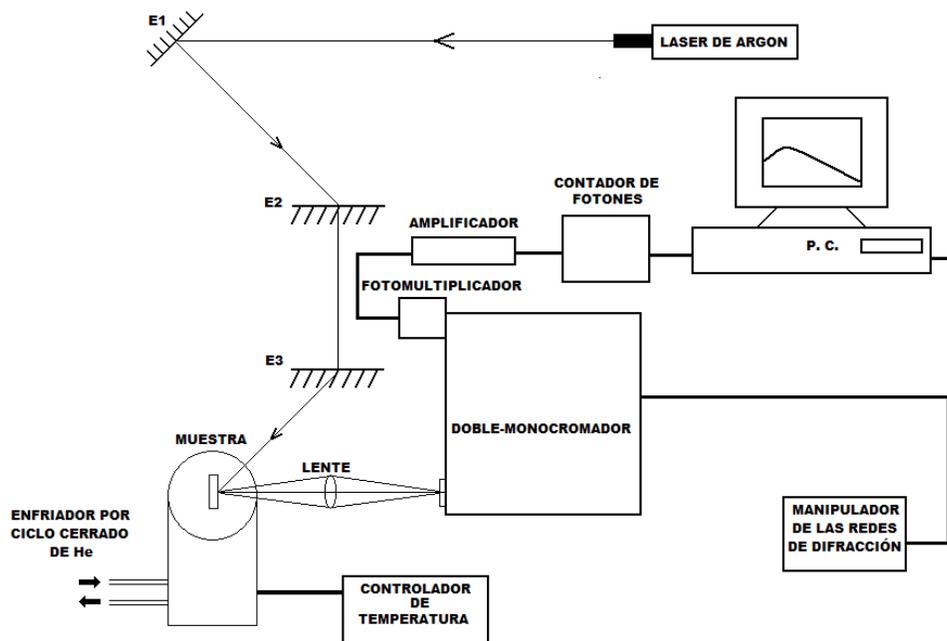


Figura IV.6.1. Diagrama de la disposición experimental para el análisis de la emisión luminiscente de un semiconductor excitado mediante un haz láser.

- a) Fuente de excitación: Láser de Argón: Spectra-Physics; modelo: 2017. Se empleó la línea $\lambda=4579 \text{ \AA}$, correspondiente a una energía de fotón de 2.706 eV , la cual es mayor que la energía de la banda prohibida del $CdTe$ (1.47 eV), posibilitando la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. La potencia de incidencia sobre la muestra es de aproximadamente 20 mW , teniéndose una densidad de

energía de $\sim 2.54 \text{ W/cm}^2$. Para la orientación del haz del láser hacia la muestra, se emplearon una serie de espejos de primera superficie y para el enfoque puntual sobre la muestra se utilizó una lente esférica de 10 cm de distancia focal.

- b)** Doble-monocromador Spex, modelo 1403 con redes de difracción holográficas de 1800 líneas/mm , el cual tiene una respuesta en el intervalo $30000\text{-}11000 \text{ cm}^{-1}$ y una resolución espectral menor a 1 cm^{-1} . El doble monocromador tiene acoplado un controlador computarizado que permite controlar el barrido de las redes de difracción. Éste fue programado en un rango de $21500\text{-}11000 \text{ cm}^{-1}$ a una velocidad de 25 cm/s . La radiación de fotoluminiscencia proveniente de la muestra se enfoca sobre la rendija de entrada del doble monocromador por medio de una lente compuesta convergente.
- c)** Fotomultiplicador RCA con cátodo de GaAs, enfriado termoeléctricamente y alimentado por medio de una fuente de alto voltaje a una diferencia de potencial de 1650 V . La señal proveniente de la salida del monocromador se detecta por el fotomultiplicador el cual transforma la radiación electromagnética en una corriente eléctrica debido al efecto fotoeléctrico. La temperatura de trabajo del tubo fotomultiplicador es de $-20 \text{ }^\circ\text{C}$, la cual optimiza la razón señal/ruido.
- d)** Preamplificador. Amplifica la señal eléctrica hacia el contador de fotones.
- e)** Contador de fotones Stanford Research Systems: proporciona la señal final en términos de la intensidad de la fotoluminiscencia. Recibe la señal ya amplificada, controlado por una PC que permite realizar las mediciones en tiempo real, así como almacenar los datos experimentales.

Las mediciones de fotoluminiscencia a temperatura ambiente se realizaron con la muestra expuesta a temperatura ambiente; para el resto de los experimentos, las muestras se colocaron dentro del criostato detallado posteriormente. Se prosiguió a

realizar una serie de experimentos, suficientes para lograr el objetivo de la caracterización. Estos experimentos consisten en la medición de FL mediante la variación de la temperatura de la muestra y la variación de la potencia del láser fuente.

IV.6.1. FL a Temperatura Variable

Para la variación de la temperatura fue necesario colocar la muestra dentro de un criostato *Janis* con ventanas de cuarzo transparentes a la luz desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano del espectro electromagnético. Este criostato tiene acoplado un sistema de vacío, que consiste de una bomba mecánica y una bomba turbomolecular, con su respectivo sistema de válvulas.

El siguiente diagrama a bloques muestra el sistema de vacío acoplado al criostato:

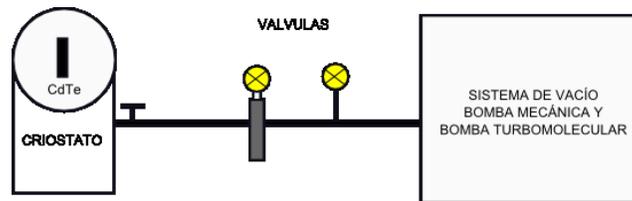


Figura IV.6.1.1. Diagrama del sistema de vacío utilizado hacia el criostato donde fueron colocadas las muestras de $CdTe$.

Para cada una de las muestras de $CdTe$, se obtuvo el espectro de FL variando la temperatura en el rango de $10-300\text{ K}$ dentro del *dedo frío* del criostato donde las muestras se colocaron. Para bajar la temperatura se utilizó un sistema de enfriamiento a base de gas Helio (He) en ciclo cerrado, que permite bajar la temperatura de la muestra hasta $\sim 8\text{ K}$. La temperatura se regula al valor deseado por medio de un controlador de temperatura marca Lake-Shore-Cryogenics. Esta parte del sistema se muestra en el siguiente diagrama:

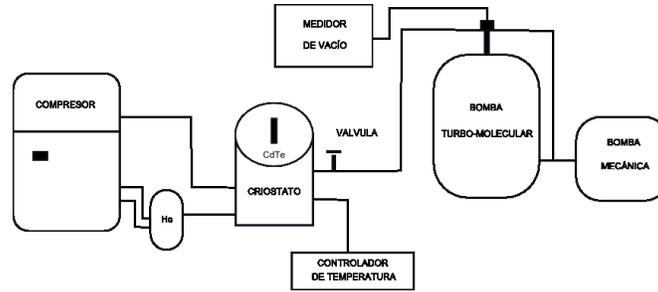


Figura IV.6.1.2. Arreglo en bloques del sistema empleado para variar la temperatura de las muestras dentro del criostato en el rango $10\text{-}300\text{ K}$.

La muestra se encuentra libre de esfuerzos mecánicos montada en el porta-muestra sujeto a la base del dedo frío del criostato. La temperatura de la muestra se mide con un par de sensores cuyo elemento principal es un diodo de silicio.

Con las gráficas de los espectros de *FL* de estos experimentos, se pudo determinar el tipo de picos involucrados, su altura o intensidad, así como los corrimientos en la posición respecto a la variación de la temperatura. Se graficaron los corrimientos de las posiciones de los picos principales en función de la temperatura. Mediante un modelo matemático [9], se ajustó el comportamiento de la curva obtenida con el propósito de determinar el ancho de la banda prohibida del *CdTe* y el tipo de transición adecuada para cada pico involucrado.

IV.6.2. *FL* a Potencia del Láser Variable

Finalmente, para cada una de las muestras se realizaron mediciones de fotoluminiscencia variando la potencia del láser en un rango de $0.1\text{-}100\%$ o bien, ya que la potencia máxima del láser de Argón utilizado es de 10 mW , entonces el intervalo de la variación fue desde $0.01\text{-}10\text{ mW}$. Para ello, se utilizó una serie de filtros de densidad óptica neutra (*O.D.*) MELLES GRIOT, colocados entre el camino del láser fuente y la muestra a 10 K .

La siguiente tabla resume los filtros utilizados:

Tabla VI.6.2.1. Serie de filtros utilizados para el experimento de FL.

No.	Filtro	% Intensidad transmitida
<i>1</i>	<i>0.04</i>	<i>91.2</i>
<i>2</i>	<i>0.1</i>	<i>79.4</i>
<i>3</i>	<i>0.3</i>	<i>50.1</i>
<i>4</i>	<i>0.5</i>	<i>31.6</i>
<i>5</i>	<i>1.0</i>	<i>10.0</i>
<i>6</i>	<i>2.0</i>	<i>1.0</i>
<i>7</i>	<i>3.0</i>	<i>0.1</i>

En la Figura IV.6.1 se muestra el diagrama a bloques del arreglo utilizado en este experimento. En la figura se observa que cada uno de los filtros mencionados se coloca entre la muestra y el espejo E_3 .

Los filtros se colocaron en orden desde el más claro al más opaco (0-3 o 100-0.1 %), haciendo la medición de FL para cada uno entre la muestra y la fuente. Todos los espectros se concentraron en una gráfica para compararse. Se observó el tipo de picos involucrados, su altura o intensidad, posición y corrimientos respecto a la variación de la potencia del láser para determinar el tipo de transición asociada.

Mediante la gráfica de la posición de los picos respecto a la variación de la potencia fue posible realizar un ajuste adecuado a un modelo matemático [10] para determinar la naturaleza de los picos involucrados.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan y analizan los resultados experimentales obtenidos en este trabajo como fueron los resultados de: *DRX*, *SEM*, Transmitancia (absorción óptica) y *FL* (a diversas temperaturas y potencias de excitación) para cada una de las muestras de *CdTe* crecidas mediante la técnica de Erosión Magnetoplanar a Radio-Frecuencia (Sputtering).

V.1. Espectros de Rayos-X

La estructura cristalográfica de las películas de *CdTe* (tal y como fue crecida: *as-grown*, tratada térmicamente: (*T.T.*) y tratada con cloruro de cadmio (*CdTe+CdCl₂*) fue analizada por medio de difracción de Rayos-X, empleando la línea K_{α} del cobre (*Cu*) con la longitud de onda $\lambda=1.54 \text{ \AA}$, en la configuración 2θ . Los correspondientes espectros de difracción para cada una de estas muestras se presentan en la Figura V.1.1.

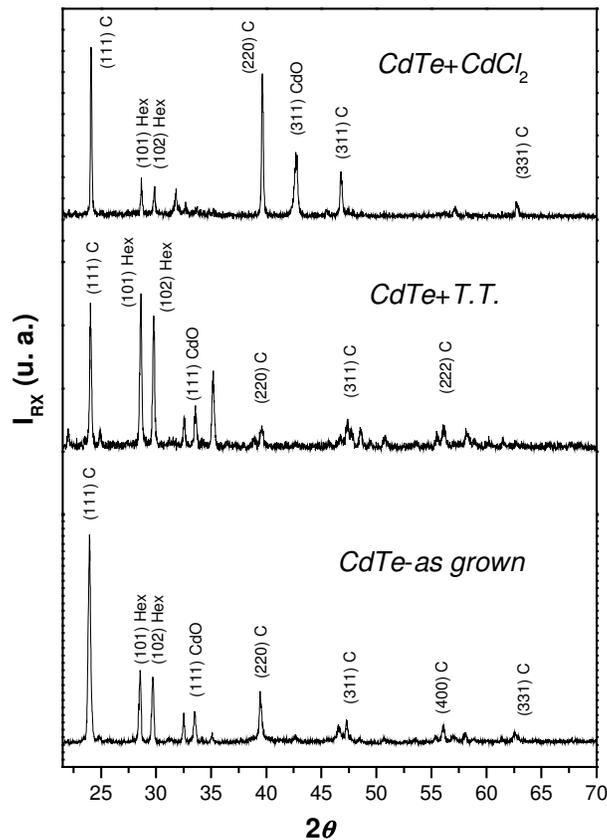


Figura V.1.1. Espectros de Rayos-X de las muestras de *CdTe*: *as-grown*, *T.T.*, *CdCl₂*.

Es un hecho que se deben considerar los restantes picos de difracción para realizar una mejor asignación de la estructura cristalina, de esta manera al considerar el resto de máximos de difracción tenemos que se tienen los planos (111): $2\theta=23.9^\circ$, (220): $2\theta=39.44^\circ$, (311): $2\theta=47.28^\circ$, (400): $2\theta=58.06^\circ$, (331): $2\theta=62.58^\circ$.

Como se observa de los tres difractogramas, existen picos de difracción muy marcados, el (111), (220) de la fase cúbica y el (101), (102) de la fase hexagonal, lo cual indica que los cristales que conforman la película se ordenan (crecen) en direcciones cristalográficas (planos) específicas. La muestra *as-grown* presenta una orientación en la dirección del plano (111), también aparecen picos adicionales a la estructura cúbica, (de la fase hexagonal y del óxido de Cadmio); así mismo para la muestra tratada térmicamente (T.T.), la orientación de los cristales varia: aunque se sigue conservando la orientación preferencial de la *as-grown*, es decir, la dirección (111). Para la muestra final, y la de mayor interés: La $CdTe+CdCl_2$ presenta mayoritariamente picos de la estructura cúbica; ya que el pico (220) compite en magnitud con el pico (111), la orientación del crecimiento de la película es en dirección de los planos (111) y (220).

Los valores de los espaciamientos interplanares correspondientes, determinados a partir de la Ley de Bragg para la muestra de *CdTe- as-grown* se resumen en la Tabla V.1.1, junto con los planos correspondientes:

Tabla V.1.1. Parámetros de Estructura Cristalina Hexagonal *CdTe as-grown*.

2θ (°)	θ (°)	$\text{sen } \theta$	d (Å)	Plano (h, k, l)
23.92	11.96	0.20722876	3.7157004	111 Cúbica
28.54	14.27	0.2464916	3.1238387	101 hexagonal
29.72	14.86	0.25645807	3.0024401	102 hexagonal
32.5	16.25	0.27982901	2.7516804	220 CdO
33.5	16.75	0.28819627	2.6717903	111 CdO
39.44	19.72	0.33742387	2.2819962	220 Cúbica
47.28	23.64	0.40098868	1.9202537	311 Cúbica
58	29	0.48480962	1.5882523	400 Cúbica
62.56	31.28	0.51922082	1.4829914	331 Cúbica

El correspondiente patrón de difracción de la muestra de *CdTe*, después de haberla sometido a un tratamiento térmico (*T.T.*), se presenta en la Figura *V.1.1*. Se tienen los mismos picos de difracción que en la muestra *as-grown*, pero aparecen y se acentúan otros ajenos a la estructura cúbica, como el pico sin identificar en $\theta=19.8^\circ$, otros se pueden atribuir a la presencia de otro compuesto como el óxido de cadmio (*CdO*).

En la Tabla *V.1.2* se resumen las asignaciones de los planos en función del valor de 2θ , para la muestra de *CdTe T.T.*

Tabla V.1.2. Parámetros Estructura Cristalina Hexagonal Muestra *CdTe* con Tratamiento Térmico (*T.T.*)

2θ	θ	$\text{sen}\theta$	$d/\text{Å}$	Plano (<i>h, k, l</i>)
24.04	12.02	0.2082531	3.6974237	111 Cúbica
28.6	14.3	0.246999	3.1174214	101 hexagonal
29.76	14.88	0.2567954	2.9984955	102 hexagonal
35.18	17.59	0.3022035	2.5479518	111 del CdO
39.6	19.8	0.3387379	2.2731438	Sin identificar
47.4	23.7	0.4019478	1.9156717	331 Cúbica
48.52	24.26	0.410878	1.8740357	222 Cúbica

El pos-tratamiento con cloruro de cadmio (*CdCl₂*) ordena la red cristalina de la película *as-grown*, conservando la mayoría de picos de la estructura cúbica, la orientación preferencial es a lo largo de los planos (111) y (220) de tal estructura del *CdTe*. La Tabla *V.1.3* resume las asignaciones de los planos correspondientes.

Tabla V.1.3. Parámetros de la estructura cristalina cúbica para la muestra: *CdTe+CdCl₂*

2θ	θ	$\text{sen}\theta$	$d/\text{Å}$	Plano (<i>h, k, l</i>)
24.1	12.05	0.2087652	3.6883541	111 Cúbica
28.64	14.32	0.2473372	3.1131583	101 hexagonal
29.86	14.93	0.2576388	2.9886808	102 hexagonal
39.64	19.82	0.3390663	2.2709421	220 Cúbica
42.68	21.34	0.3639016	2.1159567	311 del CdO
46.8	23.4	0.3971479	1.9388243	311 Cúbica
62.7	31.35	0.5202646	1.4800162	331 Cúbica

V.2. Imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Con la finalidad de visualizar la morfología de la superficie de las películas de *CdTe* (*as-grown*, *T.T.* y *CdCl₂*) se exploró la superficie por medio de microscopia electrónica de barrido. Las siguientes imágenes presentan las muestras estudiadas.

Película *as-grown*

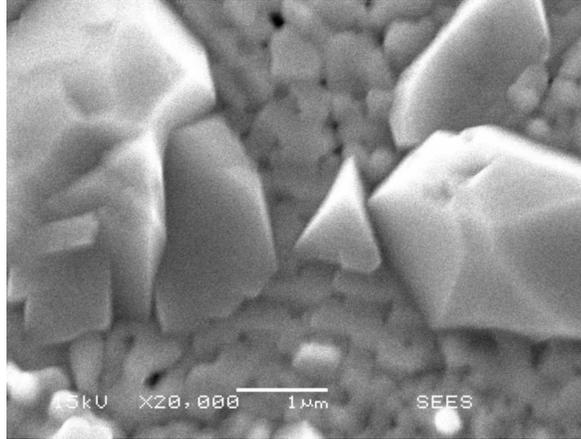


Figura V.2.1. Imagen de la muestra: *CdTe as-grown*.

En la Figura V.2.1, se observa una superficie homogénea casi totalmente cubierta, con una distribución de tamaños de grano variando desde los 100 nm ($0.1\ \mu\text{m}$) hasta unos 500 nm ($0.5\ \mu\text{m}$). La presencia de cristales individuales de mayor tamaño ($\sim 2\ \mu\text{m}$), los cuales poseen geometría definida.

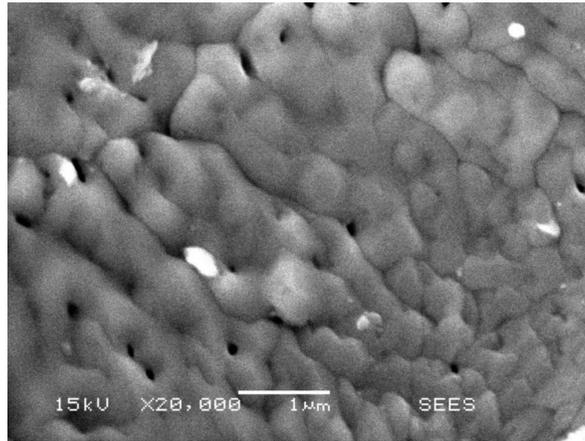
Tratamiento Térmico (T.T.)

Figura V.2.2. Imagen de la muestra: *CdTe-T.T.*

La Figura V.2.2, muestra la película tratada térmicamente (T.T.). Se observa ahora una mayor homogeneidad de la muestra con tamaños de grano menores y un efecto de “coalescencia” que consiste en fundir los granos mayores a una capa delgada sobre el sustrato, presenta pequeñas y aisladas inhomogeneidades principalmente debido a la evaporación del material por la temperatura del tratamiento, llamadas “pinholes”.

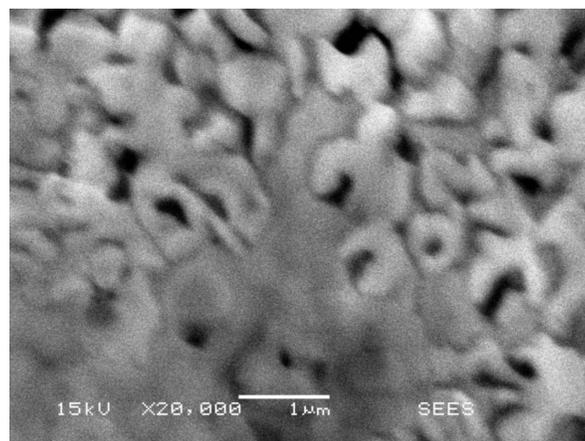
Tratamiento Térmico con $CdCl_2$ 

Figura V.2.3. Imagen de la muestra: *CdTe+CdCl₂*.

En este caso, la Figura V.2.3, muestra la película tratada térmicamente con $CdCl_2$, se pone de manifiesto la homogeneidad de la película, un tamaño de grano menor, el efecto de coalescencia y la reducción de pinholes; el tamaño promedio alcanzado es aproximadamente de $0.25 \mu m$.

V.3. Espectros de Transmisión-Absorción

La caracterización de las películas de *CdTe* crecidas por sputtering por medio de la técnica de Transmitancia UV-Vis, se llevó a cabo empleando un espectrómetro Perkin-Elmer totalmente automático. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura V.3.1.

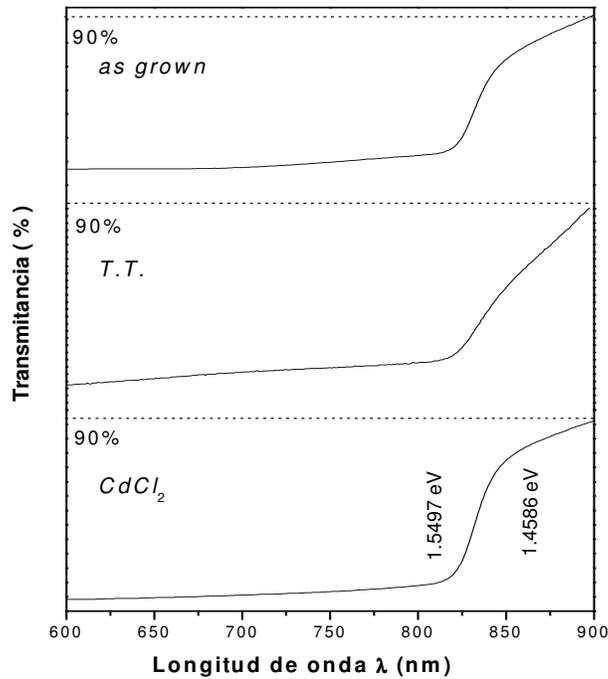


Figura V.3.1. Espectros de Transmitancia UV-Vis a temperatura ambiente.

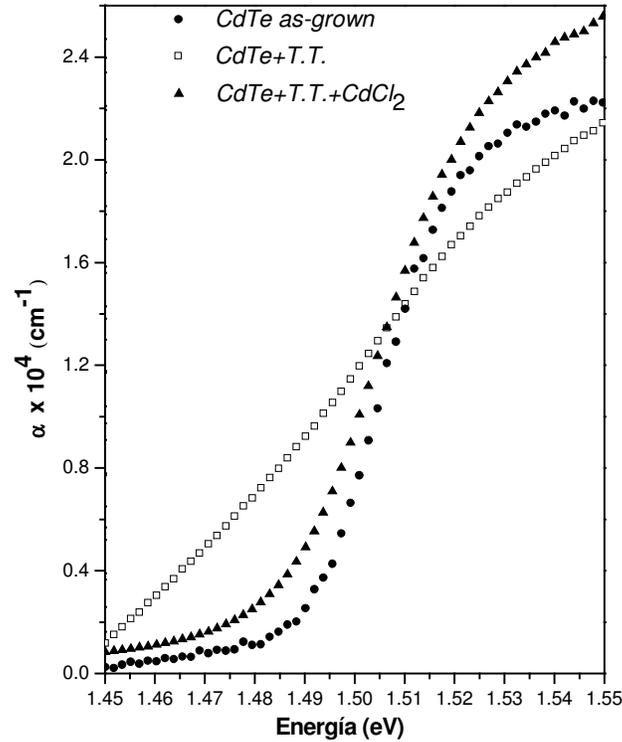
Es en la región del canto de absorción donde se presentan las características (cambios) más significativos: una variación de más del 80 % en el valor de la transmisión, esto en un rango de longitudes de onda de aproximadamente 50 nm ($\Delta\lambda=50$ nm).

De acuerdo con las características de los espectros de transmisión se empleó la técnica presentada por [3], la cual permite calcular el coeficiente de absorción α por medio de la ecuación III.8, en la región del canto de absorción.

La Figura V.3.2 muestra el comportamiento de α en función de la energía $h\nu$ para cada una de las muestras estudiadas. El espesor x se midió con un perfilómetro Dektak II, determinándolo como un promedio de 10 mediciones para cada muestra, ver Tabla V.3.1.

Tabla V.3.1. Espesores promedio para cada muestra de *CdTe*.

<i>Muestra</i>	<i>Espesor (Å)</i>
<i>CdTe+T.T.+CdCl₂</i>	1283
<i>CdTe+T.T.</i>	1281
<i>CdTe as grown</i>	1285

**Figura V.3.2.** Dependencia del coeficiente de absorción (α) en función de la energía.

Teniendo en cuenta que el *CdTe* es un semiconductor de banda prohibida directa la relación entre el coeficiente de absorción α y la energía E viene dada por la expresión III.6:

$$\alpha = A(E - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

Donde A es una constante y depende solo de las propiedades del semiconductor, E es la energía $h\nu$ y $\alpha = \alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción el cual permite determinar la magnitud de la banda prohibida (E_g) [3].

Debido a lo anterior, a partir de una representación $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$, extrapolando la parte lineal de esta curva para cuando $\alpha h\nu=0$ ($\alpha=0$) permitirá obtener el valor de E_g de acuerdo con la ecuación anterior.

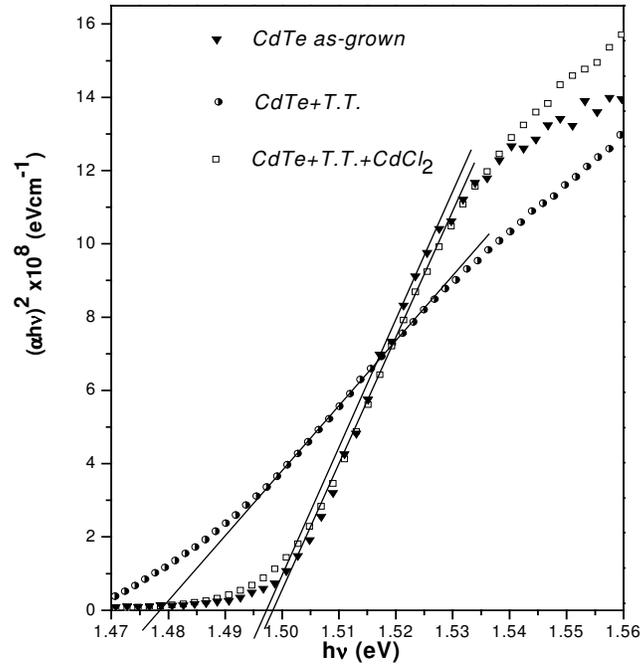


Figura V.3.3. $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, el corte en $\alpha h\nu=0$ permite determinar el valor de E_g .

De esta manera, tal y como se observa en la Figura V.3.3 en la representación $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$, los valores obtenidos de la magnitud de la banda prohibida E_g , para cada una de las muestras de *CdTe* son:

Tabla V.3.2. Valores de E_g de cada muestra de *CdTe*, de acuerdo con la Figura V.3.3.

<i>Muestra</i>	E_g (eV)
<i>CdTe as grown</i>	1.495
<i>CdTe+ T.T.</i>	1.477
<i>CdTe+T.T.+CdCl₂</i>	1.495

Los valores de E_g así obtenidos, difieren en aproximadamente 1.7 % del valor reportado [8] de 1.47 eV; esto se debe fundamentalmente al hecho de que la expresión

$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$ supone una estructura de bandas parabólicas.

Con la finalidad de comprobar y reafirmar el cálculo de E_g se consideró una mejor aproximación la cual toma en cuenta posibles efectos excitónicos.

Para considerar estos efectos debe notarse que, en general, en la región del canto de absorción el espectro de transmisión puede separarse en dos partes, a saber una con a) curvatura positiva (pendiente creciente) y otra con b) curvatura negativa (pendiente decreciente). Cada una de estas partes está descrita por ecuaciones diferentes:

$$\text{a) } \alpha = \alpha_0 e^{\frac{b(h\nu - h\nu_0)}{KT}} \quad (\text{V.2})$$

la cual se obtiene a partir de la regla de Urbach [11] y

$$\text{b) } \alpha = \frac{2\pi A^* E_b^{\frac{1}{2}}}{\left[1 - e^{\frac{-2\pi E_b^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{h\nu - E_g}}} \right]} \quad (\text{V.3})$$

para absorción por arriba de la banda prohibida (transiciones banda-banda) [12], siendo E_b la energía de enlace más baja del excitón, $O.D.$ la densidad óptica de la misma naturaleza que la transmisión. De esta manera, la magnitud de la banda prohibida, la cual representa el inicio de la absorción banda-banda, es aquella energía a la cual la curva cambia de positiva a negativa, o equivalentemente la energía a la cual la razón de cambio del espectro de absorción es máxima [13]:

$$\frac{d(O.D.)}{d(h\nu)} \quad (\text{V.4})$$

La cual fue calculada y representada en función de $h\nu$, tal y como se observa en la Figura V.3.4.

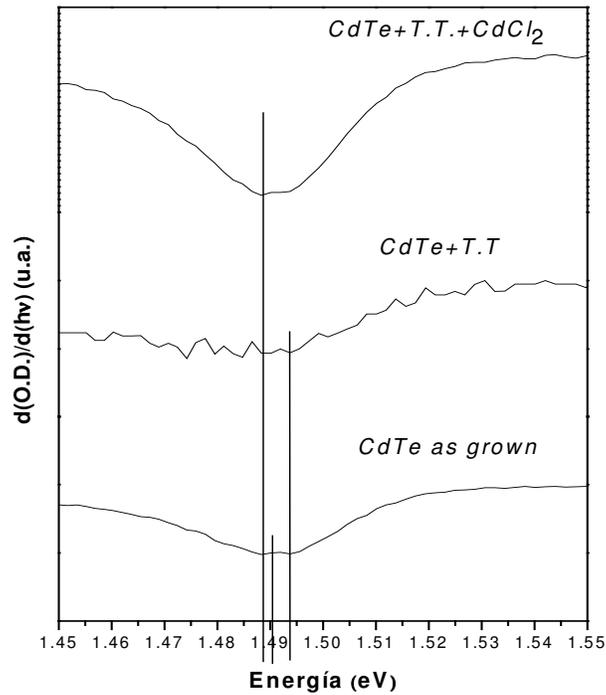


Figura V.3.4. Variación de la derivada de la densidad óptica en función de $h\nu$. El mínimo permite calcular el valor de E_g .

Para las muestras *CdTe as grown*, *CdTe+T.T.* y *CdTe+CdCl₂* los mínimos se alcanzan respectivamente en valores de: $E_g=1.491$ eV, $E_g=1.494$ eV y $E_g=1.488$ eV. Dado que el valor asociado a la banda prohibida del *CdTe* es de 1.47 eV, nuestro error respecto a la muestra de *CdTe+CdCl₂* es de 1.22 %, este valor es menor indicando la optimización de la determinación del ancho de la banda prohibida. Lo cual mejora de manera formidable nuestro cálculo para los valores de la banda prohibida en las tres muestras con una diferencia de 0.48 % respecto a la extrapolación de la parte lineal en la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs. $(h\nu)$ [14].

V.4. Espectros de Fotoluminiscencia

En relación al proceso inverso de absorción, es decir, el proceso de emisión (radiativa), ha sido observado [15] que películas policristalinas de $CdTe$, crecidas por cualquier método no presentan luminiscencia (emisión) a temperatura ambiente, sino hasta después de haber sido sometidas a post-tratamientos, principalmente tratamientos térmicos.

En el caso de las muestras estudiadas, la muestra *as grown* no presentó emisión a temperatura ambiente, mientras que la muestra $CdTe+T.T.$ presentó señal de luminiscencia de muy baja intensidad comparable con el nivel del ruido del sistema de detección. Sin embargo, la muestra tratada térmicamente con cloruro de cadmio ($CdCl_2$) tuvo una muy buena señal de FL a temperatura ambiente, tal y como se observa en la Figura V.4.1.

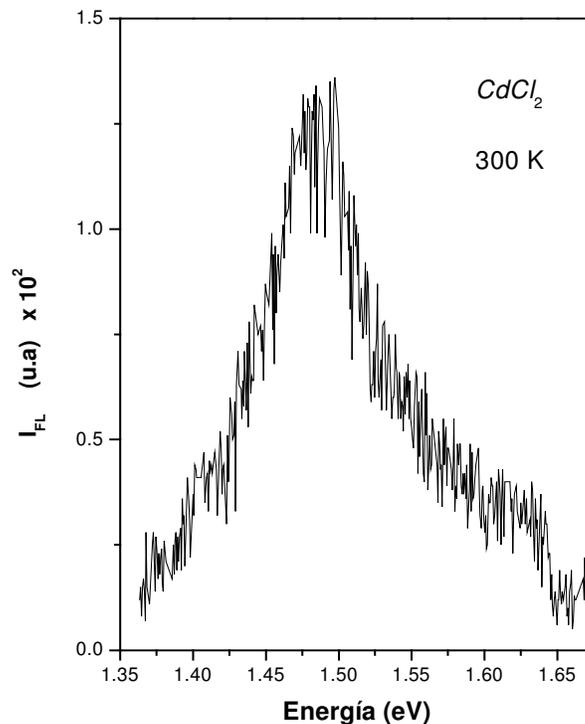


Figura V.4.1. Espectro de FL a temperatura ambiente de la muestra con tratamiento térmico y $CdCl_2$.

Este hecho pone de manifiesto una reducción de vacancias de cadmio significativa de la densidad de defectos, fundamentalmente vacancias, los cuales dan origen a niveles de defecto que participan en transiciones no-radiativas.

En función de este hecho, se realizaron estudios de fotoluminiscencia en función de la temperatura, en el rango $10\text{-}300\text{ K}$, y en función de la intensidad del láser ($I_{\text{Láser}}$) con la finalidad de determinar los niveles electrónicos que originan las transiciones en esta película de CdTe tratada térmicamente con CdCl_2 .

La Figura V.4.1.1 muestra el conjunto de espectros de fotoluminiscencia en el rango de temperaturas $10\text{-}300\text{ K}$.

V.4.1. Espectros FL en función de la Temperatura

Tal y como se mencionó en el párrafo anterior, la muestra tratada con CdCl_2 es la única analizada en el siguiente experimento.

Las mediciones de los espectros de FL en el rango de temperatura de $10\text{-}300\text{ K}$ fueron hechas en incrementos de 25 K , sin embargo las mostradas en la Figura V.4.1.1 solo son representativas del comportamiento general en incrementos de 50 K .

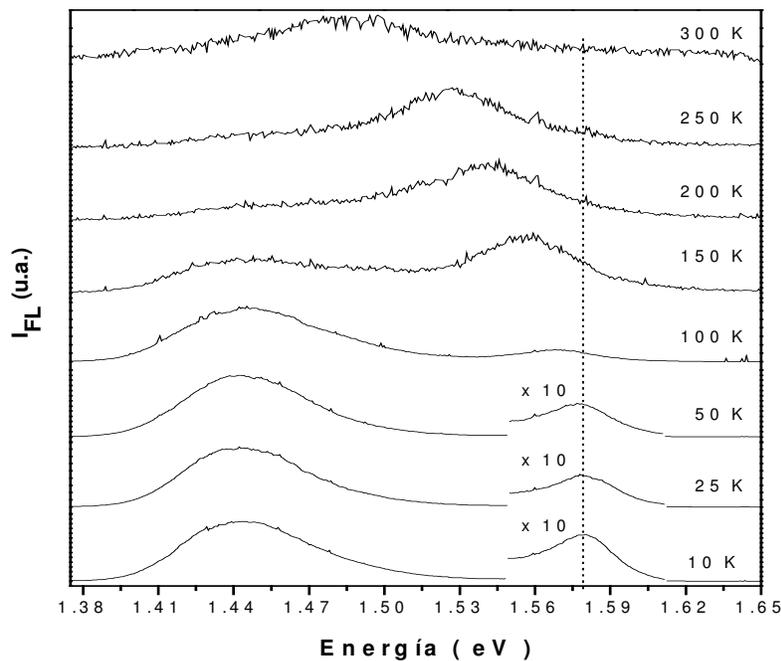


Figura V.4.1.1. Conjunto representativo de espectros de fotoluminiscencia, muestra CdCl_2 para $10\text{-}300\text{ K}$.

En los espectros donde $150\text{ K} \leq T$ y para el pico en 1.45 eV , la intensidad I_{FL} aumenta conforme T disminuye, esto debido al aumento en la probabilidad de transición de las

diferentes recombinaciones radiativas, debido a la termalización de estados dentro de la banda prohibida. Paralelamente a este efecto se observa el corrimiento hacia mayores energías, de la posición del máximo de la banda de *FL* presente en el espectro a 300 K ($\sim 1.475\text{ eV}$) desplazándose este hasta alrededor de un valor de 1.575 eV . El espectro a 175 K presenta ya una banda extra de luminiscencia muy bien definida con un máximo alrededor de 1.45 eV , la cual aumenta su intensidad a una razón mayor que la banda de alta energía, llegando a dominar el espectro para temperaturas $T \leq 125\text{ K}$.

La asignación común de la banda de *FL* a baja energía, $\sim 1.45\text{ eV}$, hace referencia a la denominada “banda de defectos” como debida a una transición tipo par donor-aceptor (DAP, Donor-Acceptor Pair) siendo el nivel aceptor un centro *A* del tipo V_{Cd}^{2-} -*CdTe* [16]. Sin embargo, Hildebrant et al. [17] han asignado esta banda a la recombinación de excitones ligados a un nivel generado por dislocaciones, específicamente dislocaciones debido a planos de telurio (*Te*) en la red cristalina. Más recientemente Cardenas-García et al. [18] mostraron usando *luminiscencia selectiva a pares* (SPL: Selective Pair Luminescence), que ésta “banda de defectos” consiste de una superposición de varias bandas independientes.

Para la banda de “alta energía” en $\sim 1.58\text{ eV}$ y para temperaturas $T \leq 150\text{ K}$, se observa una disminución de I_{FL} respecto a los espectros a mayores temperaturas debido a que a temperaturas mayores a 150 K la banda de defectos comienza a ser dominante sobre la banda de alta energía, ambas estructuras se convolucionan en una sola [19]. De acuerdo a la relación entre I_{FL} y la energía del fotón E [19], esta convolución se representa como la suma de una función Gaussiana y otra Lorentziana, donde se involucra la energía de un excitón ligado como la suma de su energía de excitón libre y su energía de disociación a la impureza. La energía del excitón ligado es de 21 meV , la cual corresponde a una temperatura de disociación de: $T = 250\text{ K}$. Entonces, la I_{FL} es la suma de las contribuciones de dos estructuras, una debida a la banda excitón ligado y otra a la transición banda-banda, las cuales a temperaturas $T \leq 250\text{ K}$ pueden resolverse claramente y para temperaturas mayores se convolucionan en una sola. Lo cual explica también el aparente desplazamiento de la banda de alta energía desde aproximadamente 1.497 eV hasta 1.58 eV . Con la finalidad de poder observar la banda de alta energía, los correspondientes puntos experimentales se multiplicaron por un factor 10 a partir del espectro a 75 K .

En relación a la banda en la parte de “alta energía”, $\sim 1.581 \text{ eV}$ a 10 K , en la Figura V.4.1.1, se observa que el ancho medio ($FWHM$) es de aproximadamente 32 meV , comparado con los 6 meV , correspondiente al valor del ancho medio de la banda de fotoluminiscencia asociada con una transición excitónica, particularmente asociada a un excitón ligado (BE : bound exciton). El hecho de que esta banda presente un $FWHM$ mayor por un factor 8 al comúnmente observado (6 meV), se debe a que no se resolvió la banda adjunta (1.56 eV) asociada con vacancias de cadmio (V_{Cd}) [19], es decir se está observando la convolución de dos bandas de FL , soportado esto por la asimetría de la misma. Por otra parte la posición energética usual de este tipo de banda está alrededor de 1.585 eV , siendo en este caso la diferencia de tan sólo 4 meV . Este último aspecto indica que la denominada banda de “alta energía” puede corresponder a una transición excitónica, además de que, considerando todo el rango de temperatura, se observa un desplazamiento de esta banda de 83 meV , tal comportamiento, el cual es característico de una transición banda-banda, también lo sigue una banda asociada con transiciones excitónicas. Bajo estas consideraciones asumimos, y corroboramos más adelante, que la banda considerada (1.581 eV) se debe precisamente a la recombinación de un par electrón-hueco (excitón).

Uno de los primeros aspectos mostrados por esta banda de fotoluminiscencia, con máximo en 1.581 eV a 10 K , es el hecho de que su máximo presenta una fuerte dependencia con la temperatura, lo cual se muestra en la Figura V.4.1.2.

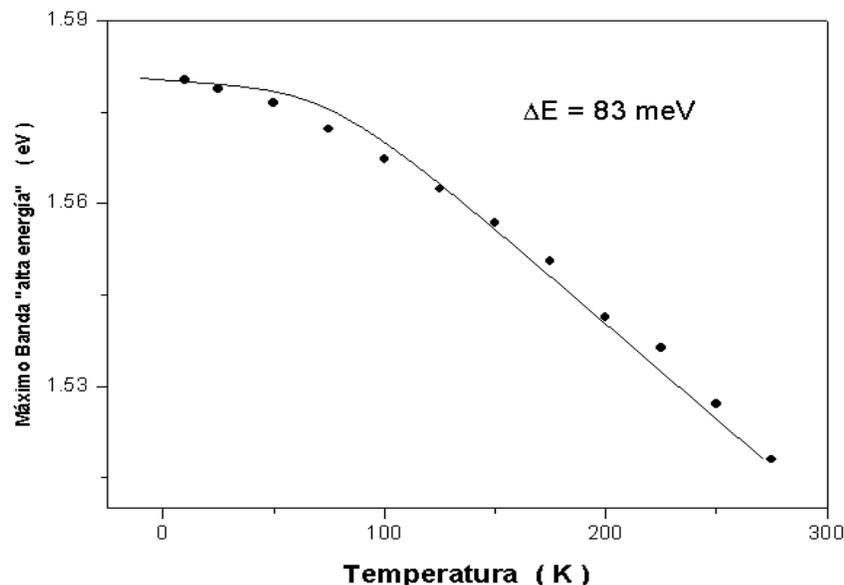


Figura V.4.1.2. Posición del Máximo banda FL “alta energía” en función de la temperatura, 10 - $300K$.

La dependencia de la posición energética de esta banda puede analizarse dentro del marco del modelo teórico desarrollado por O'Donnell et al. [20], de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_{be}(T) = E_{be}(0) - S \langle \hbar \omega \rangle \left[\coth \left(\frac{\langle \hbar \omega \rangle}{2k_B T} \right) - 1 \right] \quad (\text{V.5})$$

donde $E_{be}(0)$ es la energía límite del excitón a 0 K , $\langle \hbar \omega \rangle = 21.3\text{ meV}$ la energía del fonón longitudinal óptico (LO) y S es un parámetro adimensional relacionado con el coeficiente de temperatura y la entropía de formación del par electrón-hueco de acuerdo

a la expresión $\frac{dE_g}{dT} = 2k_B S$. Un ajuste por mínimos cuadrados a la parte lineal de la

curva de la gráfica de la Figura V.4.1.2, arroja un valor par S igual a $-3.40 \times 10^{-4}\text{ eV/K}$, valor del mismo orden de magnitud al comúnmente aceptado: $-4 \times 10^{-4}\text{ eV/K}$ [21].

En el caso de la banda de FL situada alrededor de 1.45 eV (para $T < 200\text{ K}$), ésta no sufre corrimientos significativos, menos de $\sim 5\text{ meV}$, en todo el rango de temperatura en el cual ésta banda está presente, $10\text{-}200\text{ K}$, Figura V.4.1.3.

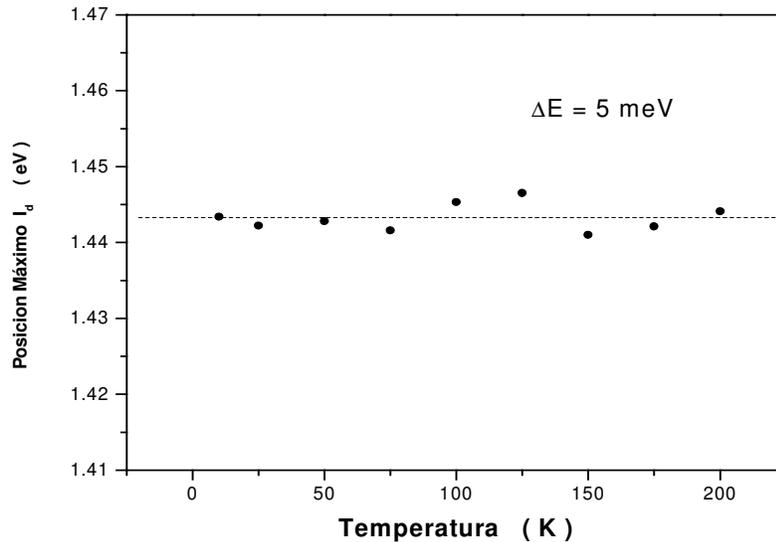


Figura V.4.1.3. Variación de la posición de la banda de defectos I_d en función de T .

La variación de la intensidad de fotoluminiscencia I_{FL} es otro aspecto a considerar cuando la temperatura cambia en el mismo rango: $10-300\text{ K}$. El comportamiento del cambio de la intensidad de la banda de FL situada en la parte de alta energía, y representada por I_b , se muestra en la Figura V.4.1.4, en una representación tipo Arrhenius:

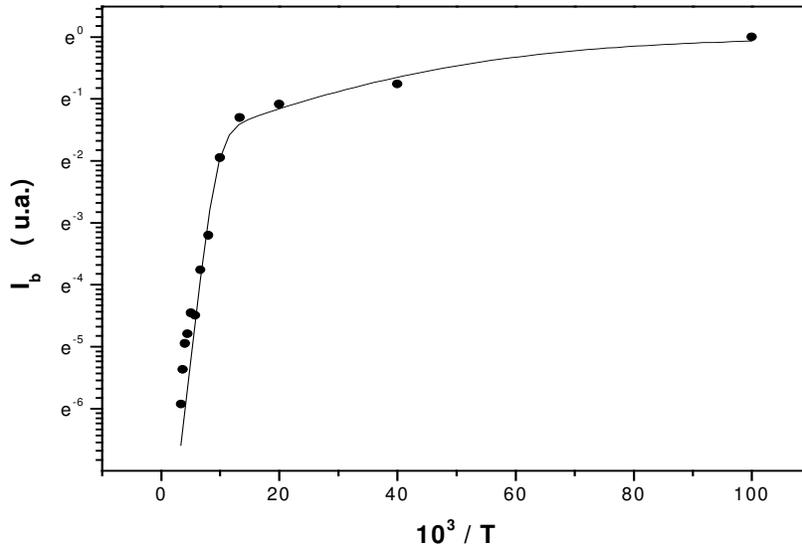


Figura V.4.1.4. Ajuste para la transición excitónica.

El aumento de I_{FL} conforme T disminuye se debe fundamentalmente al aumento en la probabilidad de las transiciones radiativas, debido a que un mayor número de estados están disponibles a bajas temperatura. Se observa que existen dos procesos térmicamente activados, cada uno en un rango específico de temperatura. El análisis de la variación de I_{FL} en función de T se realizó considerando el modelo teórico propuesto por Bimberg et al. [22]:

$$\frac{I(T)}{I(0)} = \left[1 + C_1 e^{\frac{-\varepsilon_1}{k_B T}} + C_2 e^{\frac{-\varepsilon_2}{k_B T}} \right]^{-1} \quad (\text{V.6})$$

donde ε_1 y ε_2 son las energías de activación y C_1 , C_2 son parámetros de ajuste relacionados con las degeneraciones de los estados inicial y final de cada una de las transiciones radiativas. El ajuste a los puntos experimentales se muestra por la línea

continua en la misma Figura V.4.1.4. Los valores obtenidos para las energías de activación son $\varepsilon_1=3.74 \text{ meV}$, $\varepsilon_2=72.47 \text{ meV}$ [22].

V.4.2. Espectros de FL en función de la Potencia del Láser Variable

En la Figura V.4.2.1, se muestra el conjunto de espectros de *FL* para una temperatura específica de $T=10 \text{ K}$ en función de $I_{\text{láser}}$. Como puede observarse, hay dos estructuras (picos) asociados a dos tipos de transiciones diferentes: una de ellas $\sim 1.43 \text{ eV}$ la cual se atribuye a defectos intrínsecos del *CdTe* [15]; y otra en $\sim 1.58 \text{ eV}$ asociada usualmente a transiciones excitónicas [9]. En este caso, para confirmar la naturaleza de esta transición, se analizó la dependencia de la intensidad de *FL* en función de la intensidad de láser, $I_{\text{láser}}$, para una temperatura fija de 10 K .

La variación de la potencia se llevó a cabo mediante el uso de una serie de filtros de densidad óptica (*O.D.*) neutra, los cuales disminuyen en un porcentaje determinado la intensidad del haz incidente sobre la muestra. Los correspondientes espectros se presentan en la Figura V.4.2.1. En el caso de potencias menores a 1 mW , a saber 0.1 mW y 0.01 mW , no se observó señal de *FL* correspondiente a la banda en $\sim 1.58 \text{ eV}$, ni alrededor de este valor. Para estas bajas intensidades del haz de láser, la señal medida fue del orden del ruido natural del sistema de detección.

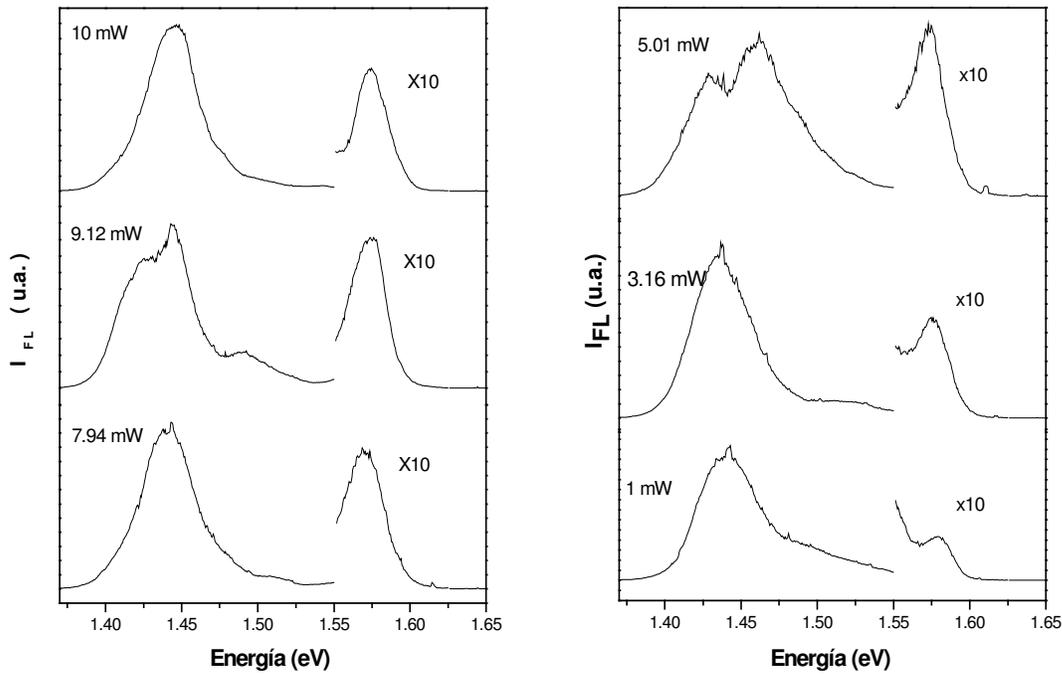


Figura V.4.2.1. Espectros de *FL* a *10 K* en función de la potencia del láser para la muestra con $CdCl_2$.

Se pueden apreciar algunos aspectos interesantes: existe una dependencia de I_b en función de I_{laser} , debido a la disminución en la densidad de fotones por unidad de área y unidad de tiempo que irradian la muestra, lo cual a su vez disminuye el número de portadores de carga que participan en la emisión luminiscente. Además de esto, ciertos niveles no serán saturados, lo cual permitirá que estos niveles no llenos o saturados, participen en transiciones radiativas. Esto se refleja en el espectro de *FL* como el desdoblamiento de la banda de defectos, que se observa claramente en el espectro de *FL* cuando I_{laser} es de *5 mW*.

En lo que respecta a la posición de los máximos de *FL*, no hay un corrimiento real de la posición energética de la banda I_b , en función de I_{laser} , tal y como se muestra en la Figura V.4.2.2, sino que el cambio que presenta es aleatorio alrededor del valor promedio ~ 1.575 eV; el mayor cambio se presenta para $I_{laser} \leq 1$ mW, siendo el corrimiento total igual a *10 meV*.

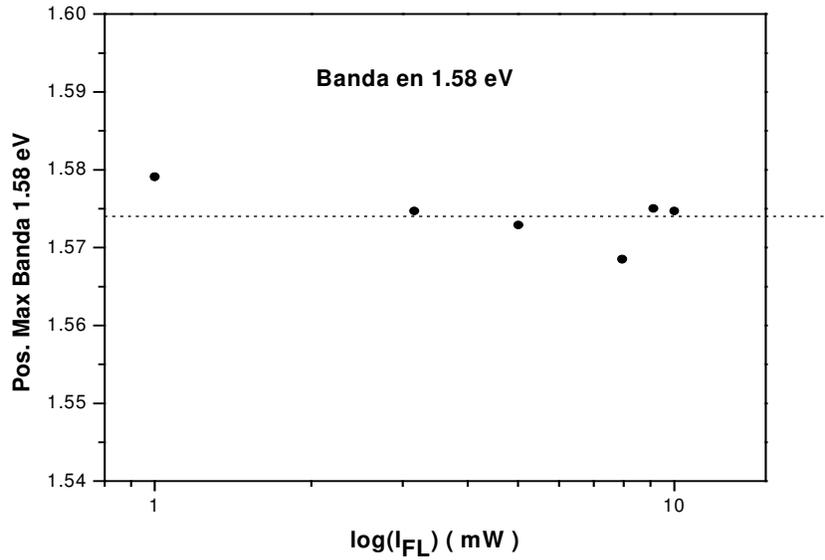


Figura V.4.2.2. Variación de la posición del máximo de la banda de *FL* en 1.58 eV, como función de $I_{\text{láser}}$.

En relación con la variación de la intensidad en función de $I_{\text{láser}}$, la Figura V.4.2.3 muestra este comportamiento en una gráfica log-log, que define una dependencia potencial entre ambas variables I_b e $I_{\text{láser}}$ de la forma $I_b = I_{\text{láser}}^\nu$. De acuerdo con la teoría de Litschka et al. [23]. El ajuste a estos puntos experimentales arroja un valor de $\nu = 1.22 > 1$, lo cual manifiesta un comportamiento *superlineal*, que de acuerdo a la teoría [23], está asociado con transiciones radiativas tipo excitón, y debido a la posición del máximo de *FL*, 1.58 eV, corresponde a un excitón ligado.

La naturaleza del defecto al cual está ligado este excitón, es una vacancia de Cadmio (V_{Cd}) ya que la energía de activación calculada, 72.47 meV corresponde a este tipo de defecto [9].

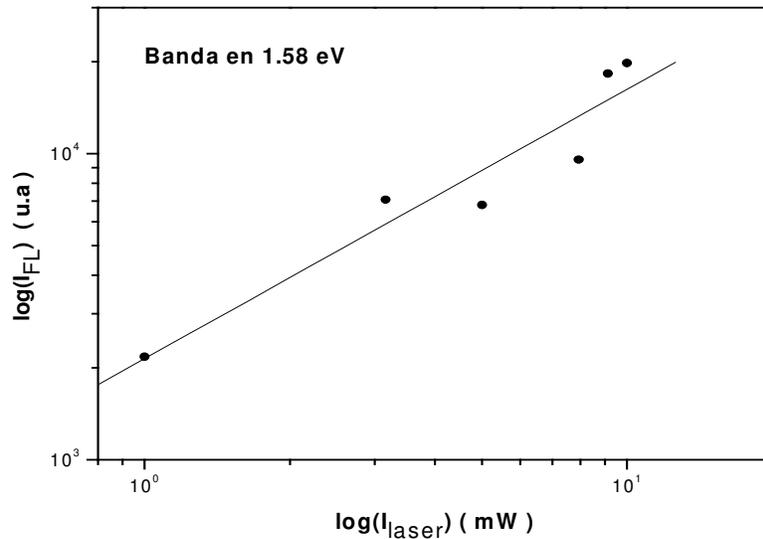


Figura V.4.2.3. Dependencia I_{FL} vs. I_{laser} para la banda de FL en 1.58 eV.

En el caso de la banda alrededor de 1.44 eV, I_{b2} , no hay un corrimiento monótono ó continuo en la posición del máximo, como aquel que presenta la banda asociada al excitón (Figura V.4.1.2), tal comportamiento se observa en la Figura V.4.2.4.

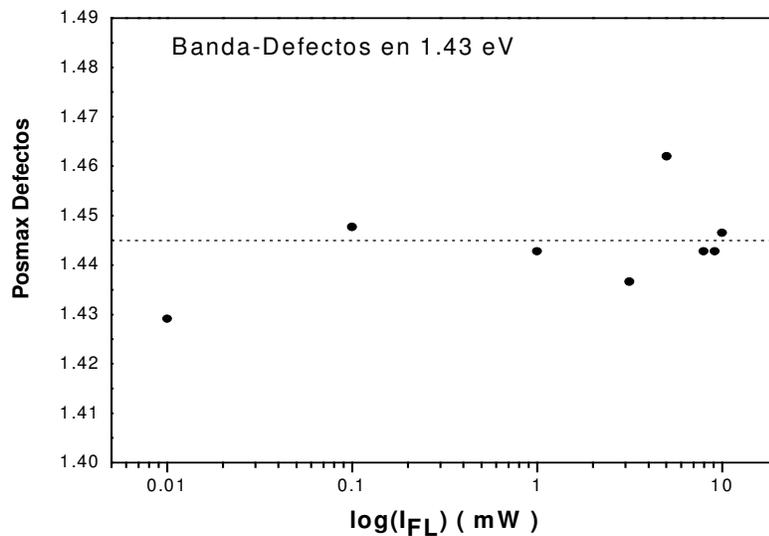


Figura V.4.2.4. Variación de la posición del máximo de la banda de FL en 1.43 eV, como función de I_{laser} .

La dependencia de la intensidad de esta banda en función de I_{laser} , arroja un valor del exponente $\nu = 0.55 < 1$, que es la pendiente de la recta log-log. De acuerdo a la teoría de Litschka et al., para una dependencia sublineal $\nu \ll 1$, el tipo de transición corresponde a una transición banda-defecto [15, 23], lo que confirma los resultados obtenidos con

los espectros de *FL* a temperatura variable. La Figura V.4.2.5 presenta los correspondientes puntos experimentales $I_{b2}=I_{\text{láser}}^N$:

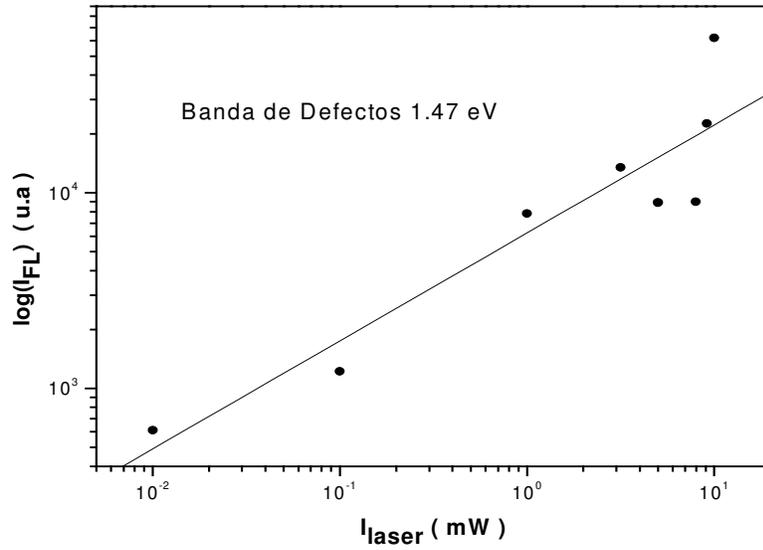


Figura V.4.2.5. Dependencia I_{FL} vs. $I_{Láser}$ para la banda de *FL* en 1.43 eV.

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales de las muestras semiconductoras de $CdTe$ crecidas por “sputtering” sobre vidrio corning: tal y como fue crecida (*as grown*), con tratamiento térmico ($T.T.$) y con tratamiento térmico con $CdCl_2$ ($CdTe+CdCl_2$) permiten establecer lo siguiente:

- ✓ Los espectros de $R-X$ mostraron que crecieron películas delgadas de $CdTe$ muestras de $CdTe$ predomina la estructura cúbica; aunque hay picos asociados con la estructura hexagonal, y debidas al CdO de baja intensidad. Existe una orientación preferencial en la dirección del plano (111) lo cual indica que los cristales en la película se ordenan (crecen) en direcciones específicas.
- ✓ Las figuras tomadas por medio de SEM el efecto de “coalescencia” para la muestra tratada térmicamente con $CdCl_2$ logrando una película muy homogénea. Hay presencia de “pinholes” para la muestra con tratamiento térmico sin $CdCl_2$. El tamaño de grano se reduce en las muestra con $CdCl_2$ respecto a la película *as grown*, debido al efecto de la temperatura.
- ✓ De los espectros de transmitancia, los valores de E_g son: $E_g=1.495\text{ eV}$, $E_g=1.477\text{ eV}$ y $E_g=1.495\text{ eV}$ para las muestras *as-grown*, con $T.T.$ y con $T.T.+CdCl_2$, respectivamente, con un error del 1.7 %. Sin embargo, los valores de E_g mediante la primera derivada de las graficas T vs. $h\nu$: $E_g=1.491\text{ eV}$, $E_g=1.494\text{ eV}$ y $E_g=1.488\text{ eV}$ respectivamente, con un error de 1.22 %, que mejora significativamente el valor de E_g .
- ✓ Los espectros de FL (para la muestra tratada con $CdCl_2$) a temperatura variable (en el rango $10-300\text{ K}$) mostraron dos picos principales intensos, muy nítidos a bajas temperaturas asociados a dos tipos de transiciones: banda tipo excitón y banda de defectos.
- ✓ Al disminuir la temperatura, el pico a 300 K de la banda de FL en 1.475 eV presenta un corrimiento hasta un valor máximo de 1.575 eV ; también banda aparece a los 175 K con un máximo en 1.45 eV . Por sus características la banda en 1.475 eV se asocia con la banda de defectos (tipo donador-aceptor) y la segunda banda es de tipo excitónica con un ancho medio ($FWHM$) de 32 meV y un corrimiento de 83 meV en su posición.
- ✓ La variación de la intensidad de fotoluminiscencia I_{FL} cuando la temperatura cambia en el rango $10-300\text{ K}$, mostró un aumento de I_{FL} conforme T disminuye. Los valores obtenidos de las energías de activación fueron $\varepsilon_1=3.74\text{ meV}$ y $\varepsilon_2=72.47\text{ meV}$. Éste último valor corresponde a la disociación térmica del excitón al estado base del mismo, relacionado con un excitón de energía activación igual a $\varepsilon_2=72.47\text{ meV}$.
- ✓ Aunque de los espectros de FL en el rango $10-300\text{ K}$, el pico en $\sim 1.58\text{ eV}$ posee un ancho medio ($FWHM$) alto (32 meV) y una intensidad baja respecto al comportamiento teórico del excitón. el comportamiento de la posición máxima de la banda FL de “alta energía” (Pos. Máx. Banda 1.58 eV) presenta la misma

estructura que el excitónico, aunado a que el valor de ν presenta un comportamiento superlineal.

SUGERENCIAS PARA FUTUROS TRABAJOS

Con la finalidad de que este trabajo de tesis sea complementada con otros trabajos posteriores, podemos proponer algunos posibles trabajos futuros:

- ✓ El tratamiento térmico de $CdCl_2$ fue realizado sobre la película de $CdTe$ crecida sobre un sustrato de vidrio corning y se pretende realizar un estudio posterior de la influencia sobre las propiedades ópticas en las películas de $CdTe$ crecidas por “sputtering” sobre sustratos de *vidrio conductor*, que es la base para crear celdas solares. También puede ser interesante llevar a cabo el mismo tratamiento con $CdCl_2$, presentado en esta tesis, sobre una película de $CdS/CdTe$ crecida por sputtering.
- ✓ Se sugiere también hacer pruebas variando las concentraciones en la solución de $CdCl_2$ para rociar las películas y de las técnicas de rocío.
- ✓ Para asegurar la naturaleza de las transiciones asociadas a los picos que se presentan (en este caso el de vacancias de cadmio y el de defectos) se sugiere llevar a cabo un tercer experimento en la caracterización de la película por FL , variando la longitud de onda de la fuente, graficando los espectros, determinando el cambio de posición de los picos presentes respecto a la variación de la longitud de onda y hacer el ajuste pertinente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Lalitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu, A. Subbarayan. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **90** (2006) 694-703.
- [2] Pease, M., *Nuovo Cimento, Suppl.* 13, (1960).
- [3] John M. Essick and Richard T. Mather. *Am. J. Phys.*, **61** (1993), 646-649.
- [4] Kevin K. Smith. *Thin Solid Films*. **84** (1981) 171-182.
- [5] H. Hernández Contreras Tesis de Maestría 2001, ESFM, IPN.
- [6] H. Hernández Contreras, C. Mejía García, G. Contreras Puente. *Thin Solid Films*. **451-452** (2004) 203-206.
- [7] Rolf W. Martin and Otto A. Strobel, "Optical properties of semiconductors", 30th ASEE/IEEE Frontiers in Education Conference, session F1E, (2000), 7-11.
- [8] J. Aguilar-Hernández, M. Cárdenas-García, G. Contreras-Puente, J. Vidal-Larramendi. *Materials Science and Engineering*. B00 (2003)1-4.
- [9] J. Aguilar Hernández, G. Contreras Puente, J. M. Figueroa Estrada, O. Zelaya Angel. *J. Appl. Phys.* **33** (1994) 37-41.
- [10] D.P. Halliday, J. M. Eggleston, K. Durose. *Journal of Crystal Growth*. **186** (1998) 543-549.
- [11] F. Urbach. *Phys. Rev.* **92** (1953) 1324.
- [12] R. J. Elliot. *Phys. Rev.* **108** (1957) 1384.
- [13] S. Sninivasan, F. Beltrán, A. Bell, F. Ponce, S. Tamaka, H. Omiya, y Nakayawa, *Appl. Phys. Lett.* **50** (2002) 550-552.
- [14] B. G. Potter, Jr and J. H. Simmons. *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 1218-1221.
- [15] M. Cárdenas García, J. Aguilar Hernández, G. Contreras Puente. *Thin Solid Films*. **480-481** (2005) 269-272.
- [16] W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Myers, E. Weigel, G. Müller-Voigt, M. Salk, M. Rupp, K. W. Benz, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 10619.
- [17] S. Hildebrant, H. Uniewski, J. Schreiver, H.S. Leipner. *J. Phys III*. **7** (1997) 1505.
- [18] M. Cárdenas-García, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente. *Thin Solid Films*. **480-481** (2005) 269.
- [19] J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente. *J. Appl. Phys.* **28** (1995) 1517-1520.

- [20] O'Donnell K. and Chen X. *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 292.
- [21] J. Aguilar-GHernández, J. Sastré-Hernández, R. Mendoza-Pérez. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* **90** (2006) 704-712.
- [22] D. Bimberg, M. Sondergeld, E. grobe, *Phys. Rev. B* **4** (1971) 3451-3455.
- [23] T. Schmidt, K. Litschka, W. Zulehner, *Phys. Rev. B*, **45** (1988) 8989.