

# **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**Escuela Superior de Física y Matemáticas**

**“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO CON  $CdCl_2$  EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE  $CdTe$  DEPOSITADAS POR ABLACIÓN LÁSER”**

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

**PRESENTA  
SERGIO BLANCAS VIVAR**

**DIRECTOR DE TESIS  
DR. JORGE R. AGUILAR HERNÁNDEZ**

México, D.F. 2009

## ÍNDICE

Índice. . . . .	ii
Agradecimientos. . . . .	iv
Resumen. . . . .	v
Relación de Figuras y Tablas. . . . .	vii
Nomenclatura. . . . .	x
Capítulo I. Introducción. . . . .	1
I.1. Teoría de Bandas. Clasificación de los Materiales. . . . .	2
I.1.1. Teoría de Bandas en el Estado Solido. . . . .	2
I.1.2. Materiales Conductores, Semiconductores y Aislantes. . . . .	4
I.2. Semiconductores. . . . .	6
I.2.1. Semiconductores Extrínsecos. . . . .	6
I.2.2. Semiconductores Intrínsecos. . . . .	8
I.3. Aplicaciones de los semiconductores: unión p-n. . . . .	9
Capítulo II. Propiedades Básicas del Teluro de Cadmio <i>CdTe</i> . . . . .	10
Capítulo III. Fundamentos Teóricos. . . . .	13
III.1. Sistema de Ablación Láser. . . . .	13
III.2. Técnicas de caracterización óptica y estructural. . . . .	14
III.2.1. Difracción de Rayos X. . . . .	14
III.2.2. Microscopia de Fuerza Atómica. . . . .	16
III.2.3. Absorción Óptica UV/Vis. . . . .	16
III.2.4. Espectroscopia de Fotoluminiscencia. . . . .	18
Capítulo IV. Desarrollo Experimental. . . . .	20
IV.1. Preparación de las Películas Semiconductoras de Teluro de Cadmio. . . . .	20
IV.2. Patrones de Difracción de Rayos X. . . . .	21
IV.3. Morfología. . . . .	21
IV.4. Transmitancia UV/Vis. . . . .	22
IV.5. Fotoluminiscencia. . . . .	22
IV.5.1. Fotoluminiscencia a Temperatura Variable. . . . .	23
IV.5.2. Fotoluminiscencia Variando potencia del Láser. . . . .	24
Capítulo V. Resultados y Análisis. . . . .	25
V.1. Patrones de difracción de Rayos X. . . . .	25
V.1.1. Conjunto de películas <i>CdTe-1</i> ( $T_d = 23\text{ }^\circ\text{C}$ ). . . . .	25
V.1.2. Conjunto de películas <i>CdTe-2</i> ( $T_d = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ). . . . .	28
V.2. Superficie. Imágenes por Microscopio de Fuerza Atómica. . . . .	30
V.2.1. Conjunto <i>CdTe-1</i> ( $T_d = 23\text{ }^\circ\text{C}$ ) . . . . .	30
V.2.2. Conjunto <i>CdTe-2</i> ( $T_d = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ). . . . .	32
V.3. Espectros de Transmisión-Absorción UV/Vis. . . . .	35
V.3.1. Espectros de Absorción del conjunto <i>CdTe-1</i> ( $T_d = 23\text{ }^\circ\text{C}$ ).. . . .	35
V.3.2. Espectros de Absorción del conjunto <i>CdTe-2</i> ( $t_d = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ). . . . .	40
V.4. Espectros de Fotoluminiscencia (FL). . . . .	43
V.4.1. Fotoluminiscencia a Temperatura Ambiente. . . . .	43
V.4.2. Fotoluminiscencia a Temperatura Variable ( $10 - 300\text{ K}$ ). . . . .	
Muestra <i>CdTe-2 + CdCl<sub>2</sub></i> . . . . .	45
V.4.3. Fotoluminiscencia en Función del la Potencia de Excitación. . . . .	49
Capítulo VI. Conclusiones. . . . .	52

<b>Sugerencias para Futuros Trabajos.</b>	<b>53</b>
<b>Bibliografía.</b>	<b>54</b>

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue posible gracias a la ayuda de numerosas personas, a las cuales les expreso mi más sincero agradecimiento.

Mil gracias a mi familia: A mi papá Felipe, a mi mamá Carmen y a mis hermanas, que son mi sustento y siempre están en todos los momentos buenos y malos, y a quienes les dedico mi trabajo. Gracias papá por haberme hecho un hombre de bien y responsable, gracias mamá por tus cuidados y apoyo y todo el cariño que me das. Gracias a los dos por darme el más preciado de los dones: la vida.

A mi director de tesis y amigo Dr. Jorge R. Aguilar Hernández por su amistad incondicional y apoyo en este trabajo, por orientarme y ser paciente conmigo, pero sobre todo por compartir su conocimiento.

A la Dra. Ma. de los Ángeles Hernández Pérez por su asesoría y apoyo.

A mis grandes profesores que compartieron conmigo su experiencia, por su paciencia y motivación para seguir adelante.

A Stephany Natasha, la chica de mis sueños por ser mi inspiración.

A todos mis amigos, pero sobre todo a los verdaderos: de la carrera y de toda la vida.

Gracias al IPN por darme la oportunidad de estudiar y alcanzar mis sueños; pero sobre todo a la ESFM por ser la fuente del más grande conocimiento.

## RESUMEN

Por sus propiedades físicas y su amplio campo de aplicación en celdas solares y nuevas tecnologías de detección y emisión de radiación, las películas delgadas semiconductoras de alta calidad son de gran interés en el campo de investigación del área de física estado sólido.

En el presente trabajo se reporta sobre las propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas semiconductoras de  $CdTe$  (Teluro de Cadmio) depositadas sobre sustratos de cuarzo por medio de la técnica de Ablación Láser con parámetros determinados de crecimiento (temperatura ambiente y  $300\text{ }^{\circ}C$  a una presión de  $\sim 10^{-6}$  Torr) y tratadas térmicamente con  $CdCl_2$  (Cloruro de Cadmio) diluido en una solución sobresaturada al 1 % en metanol a  $400\text{ }^{\circ}C$  durante 30 minutos, esto con el objetivo de reducir los posibles defectos por vacancias de  $Cd$  (Cadmio).

Se obtuvieron dos conjuntos de muestras semiconductoras, uno crecido en un proceso a temperatura ambiente y otro a  $300\text{ }^{\circ}C$ , cada uno de los cuales se divide en tres partes: a) Tal como fue crecida (*as-grown*), b) tratada térmicamente a  $400\text{ }^{\circ}C$  (*T.T.*), y c) tratada térmicamente con  $CdCl_2$  (*T.T. + CdCl<sub>2</sub>*) a  $400\text{ }^{\circ}C$ .

La caracterización estructural se llevo a cabo mediante la técnica de Difracción de *Rayos X*. Los espectros obtenidos dan información del tipo de estructura presente en las muestras, además de indicar la orientación preferencial de las muestras estudiadas así como indicios de las posibles impurezas y defectos presentes, mientras que la Técnica de Microscopia por Fuerza Atómica empleada para obtener imágenes superficiales de las muestras, permiten observar la rugosidad, distribución y tamaño promedio de los granos sobre la superficie.

Por otro lado, la caracterización óptica de las películas delgadas se llevó a cabo utilizando las técnicas de Absorción UV/Vis (transmitancia) y Fotoluminiscencia. Analizando los espectros de absorción UV/Vis por el método de la densidad óptica (*O.D.*) se determina el valor del ancho de banda prohibida de energía del cristal normal de  $CdTe$ . Además de esto, existe otro proceso observado en los espectros de absorción que tiene que ver con el ancho de banda prohibida de mayor energía que se asocia a la presencia de *nanoparticulas* (*nanocristales* de  $CdTe$ ) correspondiendo al régimen del confinamiento cuántico de los electrones.

Por su parte, los espectros de emisión de fotoluminiscencia de las películas semiconductoras estudiadas, muestran bandas correspondientes a transiciones electrónicas que confirman la presencia de estos cristales de tamaño manométrico.

Los espectros de fotoluminiscencia a temperatura variable muestran la naturaleza de la transición electrónica y para confirmar la asociación, se analizó la dependencia de la fotoluminiscencia en función de la intensidad de la fuente de excitación (láser de Argón *Ar* y Helio-Neón *He-Ne*).

El trabajo de tesis presentado se organiza de la siguiente forma:

- Capítulo I. Se presenta una introducción sobre la importancia y aplicaciones potenciales de las películas delgadas semiconductoras, así como los conceptos básicos referentes a los dispositivos de estado sólido, además de dar la información necesaria para la clasificación de los materiales y en particular lo relacionado a la teoría de bandas en los sólidos.
- Capítulo II. Se mencionan las propiedades físicas de mayor interés del *CdTe*.
- Capítulo III. Presenta el marco teórico de las técnicas experimentales de a) procesamiento y b) caracterización utilizadas:
  - a) Procesamiento.
    - Sistema de Ablación Láser.
  - b) Técnicas de caracterización.
    - Difracción de Rayos X.
    - Microscopía de Fuerza Atómica.
    - Espectroscopía UV/Vis.
    - Fotoluminiscencia.
- Capítulo IV. Se presenta una descripción de los arreglos experimentales tanto para el proceso de crecimiento así como de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.
- Capítulo V. Presenta las especificaciones y características obtenidas para los diferentes conjuntos de muestras. Así mismo se reportan los resultados de las mediciones obtenidas por cada una de las técnicas de caracterización utilizadas. Se analizan estos resultados de acuerdo a métodos propuestos además de presentar sugerencias y recomendaciones para posibles trabajos futuros relacionados con el tema desarrollado en esta tesis.
- Finalmente se enlistan las referencias bibliográficas consultadas durante la realización de la presente tesis.

## RELACION DE FIGURAS Y TABLAS

### Figuras

**Figura I.1.1.** Niveles energéticos del átomo aislado de sodio (*Na*).

**Figura I.1.2.** Niveles energéticos del cristal de sodio.

**Figura I.1.3.** Niveles energéticos del cristal de sodio de acuerdo al principio de exclusión de Pauli.

**Figura I.1.4.** Esquema de bandas para los diferentes tipos de materiales.

**Figura I.2.1.** Semiconductor extrínseco tipo “n”

**Figura I.2.2.** Semiconductor extrínseco tipo “p”.

**Figura I.3.1.** Esquema del diodo semiconductor (unión **p-n**).

**Figura II.1.** Representación de las estructuras cristalinas diamante y zincblenda.

**Figura II.2.** Estructura de bandas del *CdTe*.

**Figura III.1.1.** Diagrama esquemático del sistema de crecimiento por Ablación Láser.

**Figura III.2.1.** Esquema de los planos de difracción de *Rayos X*.

**Figura III.2.2.** Transiciones radiativas comunes en semiconductores.

**Figura IV.1.1.** Esquema del sistema de ablación láser.

**Figura IV.4.1.** Diagrama del espectrómetro UV/Vis.

**Figura IV.5.1.** Diagrama en bloques del sistema de fotoluminiscencia.

**Figura V.1.1.** Patrones de difracción de *RX* del conjunto *CdTe-1* crecido a 23 °C.

**Figura V.1.2.** Patrones de difracción de *RX* del conjunto *CdTe-2* crecido a 300 °C

**Figura V.2.1.** Imágenes por AFM de la muestra *CdTe-1 as-grown*.

**Figura V.2.2.** Imágenes por AFM de la muestra *CdTe-1 + T.T*.

**Figura V.2.3.** Imágenes por AFM de la muestra *CdTe-1 + CdCl<sub>2</sub>*.

**Figura V.2.4.** Imágenes por AFM de la muestra *CdTe-2 as-grown*.

**Figura V.2.5.** Imágenes por AFM de la muestra *CdTe-2 + T.T*.

**Figura V.2.6.** Imágenes por AFM de la muestra  $CdTe-2 + CdCl_2$ .

**Figura V.3.1.** Espectros de transmisión óptica UV/Vis del conjunto de películas  $CdTe-1$ .

**Figura V.3.2.** Densidad óptica ( $O.D.$ ) para las películas  $CdTe-1$ .

**Figura V.3.3.** Primera derivada de la densidad óptica  $O.D.$  vs  $\lambda$ . para el conjunto  $CdTe-1$ .

**Figura V.3.4.** Espectros de transmisión óptica UV/Vis del conjunto de muestras  $CdTe-2$ .

**Figura V.3.5.** Densidad óptica ( $O.D.$ ) para las películas  $CdTe-2$ .

**Figura V.3.6.** Primera derivada de la densidad óptica  $O.D.$  vs.  $\lambda$  para el conjunto  $CdTe-2$ .

**Figura V.4.1.** Espectros de fotoluminiscencia de la muestra  $CdTe-1+T.T.$

**Figura V.4.2.** Espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente para las muestras  $CdTe-2+T.T.$  y  $CdTe-2+CdCl_2 (300^\circ C)$ .

**Figura V.4.3.** Fotoluminiscencia en función de la temperatura usando un láser de argón, muestra  $CdTe-2 + CdCl_2$ .

**Figura V.4.4.** Fotoluminiscencia en función de la temperatura, película  $CdTe-2 + CdCl_2$ , utilizando un láser de He – Ne.

**Figura V.4.5.** Posición del máximo de la banda FL en  $1.551 eV$  en función de la temperatura.

**Figura V.4.6.** Representación tipo Arrhenius para la intensidad de FL en función de la temperatura.

**Figura V.4.7.** Intensidad de fotoluminiscencia,  $I_{FL}$ , en función de la intensidad de excitación (láser de argón),  $T = 25 K$ .

**Figura V.4.8.**  $I_{FL}$  vs.  $I_{Láser}$  ( $\lambda_{excitación} = 6328 \text{ \AA}$ , He – Ne) de la muestra  $CdTe-2 + CdCl_2$  a  $T = 25 K$ .

**Figura V.4.9.** Intensidad del máximo de FL vs.  $I_{Láser}$  (Láser He – Ne) de la muestra  $CdTe-2 + CdCl_2$  a  $T = 25 K$

**Figura V.4.10.** Posición del máximo de fotoluminiscencia en función de la potencia de excitación.

## Tablas

**Tabla I.1.** Algunos aislantes y semiconductores con sus respectivos valores en la energía prohibida ( $E_g$ ).

**Tabla II.1.** Principales propiedades físicas del Teluro de Cadmio ( $CdTe$ ).

**Tabla V.1.1.** Picos de difracción para las muestras *as-grown* y *T.T* del conjunto  $CdTe-1$ .

**Tabla V.1.2.** Picos de difracción para la muestra  $CdTe-1+CdCl_2$ .

**Tabla V.1.3** Picos de difracción de las estructuras satélite para la muestra  $CdTe-1$  *as-grown* y  $CdTe-1+T.T$ .

**Tabla V.1.4.** Picos de difracción de la muestra  $CdTe-2$  *as-grown*.

**Tabla V.1.5.** Picos de difracción de la muestra  $CdTe-+T.T$ .

**Tabla V.1.6.** Picos de difracción de la muestra  $CdTe-+CdCl_2$ .

**Tabla V.3.1.** Puntos críticos en la primera derivada de *O.D.* vs.  $\lambda$ , del conjunto  $CdTe-1$ .

**Tabla V.3.2.** Puntos críticos en la primera derivada de *O.D.* vs.  $\lambda$ , del conjunto  $CdTe-2$ .

## NOMENCLATURA

$CdTe$	Teluro de Cadmio
$CdS$	Sulfuro de Cadmio
$CdO$	Oxido de Cadmio
$d$	Espesor de la muestra
$E$	Energía
$E_g$	Valor del Ancho de Banda Prohibida (Band-gap)
$UV/Vis$	Ultravioleta/Visible
$FL$	Fotoluminiscencia
$I$	Intensidad transmitida
$I_o$	Intensidad incidente
$I_{FL}$	Intensidad de fotoluminiscencia
$I_{Láser}$	Intensidad del láser
$R$	Coefficiente de reflexión en la interface aire-semiconductor
$T$	Temperatura
$t_d$	Temperatura de depósito
$T$	Transmisión
$\alpha$	Coefficiente de Absorción
$C$	Velocidad de la luz
$CdCl_2$	Cloruro de Cadmio
$T.T.$	Tratamiento Térmico
$R-X$	Rayos X
$\theta$	Ángulo de Bragg
$d$	Distancia entre planos de difracción
$h\nu$	Energía asociada al Fotón
$m_e$	Masa del efectiva del electrón
$m_o$	Masa en reposo del electrón libre
$a$	Constante de red
$Ge$	Germanio
$Si$	Silicio
n	Semiconductor tipo “n”
p	Semiconductor tipo “p”
$V_{Cd}$	Vacancias de Cadmio

## CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.

El mundo actual se encuentra en constante cambio, y para eso la demanda de energía, aumenta año tras año. Las fuentes principales de dicha energía continúan siendo los combustibles fósiles: 40% petróleo, 30% carbón, 20% gas natural; el resto: 4% energía nuclear, 5% plantas hidroeléctricas y menos del 1% fuentes renovables. Los combustibles fósiles presentan una gran cantidad de dificultades: son no renovables y la mayoría daña el medio ambiente.

Debemos buscar fuentes alternativas de energía. Se podría pensar que la energía nuclear sea una fuente viable de energía, gracias a que se pueden obtener grandes cantidades, con poco material, pero la realidad es otra, el riesgo de un desastre nuclear es siempre posible.

Gracias a los avances científicos, en especial los avances en física, existen ahora nuevas fuentes alternativas de energía y otras que se han retomado con grandes mejoramientos. Algunos de ellos son inagotables y no tienen impacto ambiental alguno. Ejemplos de estas fuentes alternativas tenemos la energía hidráulica conocida desde la antigüedad y cuyo principio básico es el de convertir la energía cinética del agua fluyente en trabajo capaz de convertirse a su vez en energía eléctrica.

Pero existe otra fuente de energía que además de ser inagotable, la cantidad de energía es muy grande, es precisamente la energía solar, fuente que es gratis pero el principal problema es como recolectarla. Aquí es cuando entra la física y nos dice que para solucionar el problema se debe de conocer en qué forma es como llega esa energía proveniente del Sol, además de cómo interactúa con el entorno. Pues bien, esta energía es producida en el Sol como resultado de las reacciones nucleares de fusión del hidrogeno, y llega hasta la Tierra a través del espacio en radiación ó cuantos de luz, los cuales pueden ser visibles o invisibles para el ojo humano, y que son llamados “fotones”.

Hoy en día se conoce además la forma de interacción de la radiación con la materia, y en base a esto se busca desarrollar dispositivos capaces de aprovechar al máximo este tipo de energía.

Para lograr construir esa clase de dispositivos, día con día se hace investigación de las propiedades físicas de películas delgadas semiconductoras que incrementen la eficiencia de las celdas solares, base de esta clase de dispositivos. Son precisamente estas propiedades físicas de las películas delgadas semiconductoras el objetivo principal de estudio del presente trabajo.

Pero la aplicación de estas películas delgadas semiconductoras no se restringe a la recolección de energía por medio de celdas solares, por el contrario, en la actualidad su aplicación en nuevos dispositivos es amplísima y continua aumentando. La utilización de nanopartículas, nanocristales y/o puntos cuánticos en la fabricación de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y fotónicos con propiedades nuevas debido a los efectos de confinamiento cuántico está cobrando gran importancia. En electrónica se diseñan nanomemorias con almacenamiento de carga en nanocristales transistores y memorias de un solo electrón. Y dentro del campo de la optoelectrónica y fotónica, materiales de respuesta óptica no lineal, dispositivos electroluminiscentes, láseres basados en pozos y puntos cuánticos de materiales III-V y II-VI, amplificadores ópticos y hasta la posibilidad de realizar dispositivos electroluminiscentes y láseres con materiales del grupo IV, especialmente de Silicio.

Para producir películas semiconductoras de alta calidad, para su utilización en los dispositivos, requiere día a día la investigación de los efectos en las propiedades físicas de las películas como consecuencia de las condiciones de su procesamiento, para lo cual se utilizan diversas técnicas de crecimiento, entre las que destacan el CSVT o Transporte de

Vapor en Espacio Cerrado (Close Space Vapour Transport), Electro-depósito CBD o Depósito en Baño Químico, entre otras [1]. Posterior a su crecimiento, las películas son sometidas a tratamientos químicos y térmicos con lo que sus propiedades se alteran.

En particular, el tratamiento térmico con cloruro de cadmio ( $CdCl_2$ ) ha demostrado tener efectos positivos en la eficiencia de la celda solar del tipo  $CdS/CdTe$ , llamada unión **p-n** ( $CdS$  tipo **n** y  $CdTe$  tipo **p**), crecidas por las técnicas mencionadas. En el presente trabajo y con el objetivo de avanzar en el entendimiento de las propiedades físicas de los semiconductores, es inmediato el interés en estudiar películas, particularmente de telurio de cadmio ( $CdTe$ ), crecidas por la técnica de Ablación Laser, técnica que ha adquirido importante relevancia en los últimos años [2].

El sistema de Ablación Laser también permite variar algunos parámetros en el crecimiento tales como temperatura del sustrato, tipo de atmósfera, presión, longitud de onda y potencia del láser, entre otros. En este caso, para las muestras a analizar en el presente trabajo, solo se varía la temperatura del sustrato durante el crecimiento.

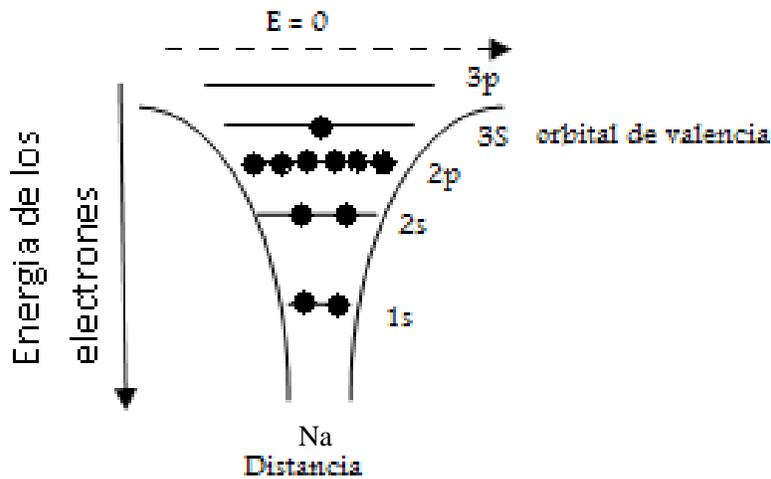
Pero para comprender las propiedades de estos materiales muy importantes y para su aplicación en las nuevas tecnologías recordemos primero nociones básicas de la física del estado sólido que se relacionen íntimamente con estas propiedades.

## **I.1. Teoría de Bandas. Clasificación de los Materiales.**

En la amplia gama de materiales que se pueden encontrar de forma natural o ser procesados en los laboratorios, existen aquellos que son muy buenos conductores de electricidad por presentar una resistividad relativamente baja, y aquellos que son malos conductores (aislantes) que presentan alta resistividad. Como materiales conductores se encuentran principalmente los metales: el oro ( $Au$ ), el cobre ( $Cu$ ), la plata ( $Ag$ ), el aluminio ( $Al$ ), etcétera; mientras que dentro de los materiales aislantes se encuentran el diamante y el vidrio, entre muchísimos otros. Entre estos dos tipos de materiales, existen otros que poseen cualidades intermedias, materiales con propiedades peculiares sobre todo en su conductividad la cual varía con la temperatura, pudiendo comportarse como conductores o como aislantes dependiendo del valor de ésta. Estos materiales son los llamados semiconductores. Como ejemplo, además del  $CdTe$  que es el objetivo del presente trabajo, se encuentra el silicio ( $Si$ ), segundo material más abundante sobre la tierra (28% de la corteza terrestre). A bajas temperaturas, del orden de algunos *Kelvin*, los semiconductores se comportan como aislantes, mientras que a altas temperaturas, mezclados con impurezas o en la presencia de luz, su conductividad puede aumentar hasta alcanzar valores cercanos al de los conductores.

### **I.1.1. Teoría de Bandas en el Estado Sólido.**

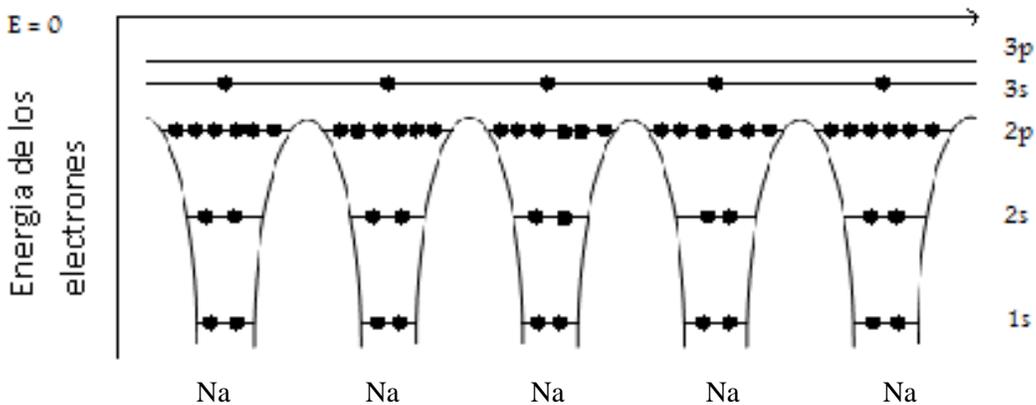
La Mecánica Cuántica predice la existencia de niveles de energía discretos dentro de un átomo aislado, los cuales pueden o no estar ocupados por electrones. El arreglo de los electrones en el átomo está regido de acuerdo al principio de exclusión de Pauli. En la figura *I.1.1* se muestra, de forma esquemática y caso particular, los niveles de energía de un átomo de sodio ( $Na$ ) aislado de acuerdo a este principio. El nivel **2p** es considerado como la superposición de tres niveles energéticos vecinos, siendo los electrones de valencia del átomo (nivel **3s**) los responsables de las propiedades físicas y químicas del elemento.



**Figura I.1.1.** Niveles energéticos del átomo aislado de sodio (*Na*).

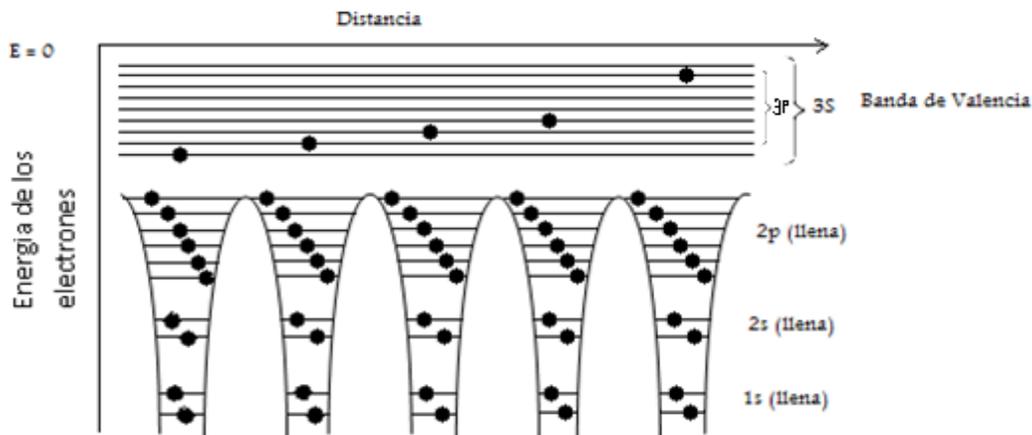
En los sólidos, los átomos se encuentran en un arreglo tal que unos están muy cerca de otros, lo que ocasiona que los niveles energéticos de cada uno de los átomos que forman la estructura se vean afectados por los niveles de los átomos vecinos, lo cual a su vez se ve reflejado en el traslape de las funciones de onda electrónicas.

El esquema de energías para un sólido de sodio se presenta en la figura I.1.2 y la idea se puede extender de inmediato a cualquier otro material. Debido a la proximidad de los átomos, la energía potencial confinada entre uno y otro átomo contiguo no alcanza el nivel energético ocupado por el electrón de valencia, por lo que el electrón puede dejar su lugar en el átomo de origen y moverse libremente en el interior del sólido. Puede considerarse, al sodio en este caso, como un conjunto de iones inmerso en un mar de electrones. Si el cristal es sometido a una diferencia de potencial, se genera entonces una corriente eléctrica.



**Figura I.1.2.** Niveles energéticos del cristal de sodio.

El esquema anterior no ha tenido en cuenta el principio de exclusión Pauli. Como el número de átomos es muy grande, incluso en un pequeño trozo de material, habrá un número muy grande de niveles energético, unos muy próximos de otros. La figura I.1.3 muestra el traslape de estos niveles energéticos. Un conjunto de estos forma lo que en Física del Estado Sólido se conoce como **banda energética**.



**Figura I.1.3.** Niveles energéticos del cristal de sodio de acuerdo al principio de exclusión de Pauli.

Con esta idea de banda, existen tantas bandas en el cristal como niveles energéticos en el átomo aislado, y la cantidad de niveles en cada una de las bandas es igual al número de átomos que forman el cristal.

La última banda ocupada en el cristal, que en el sodio corresponde al nivel **3s**, forma la llamada **banda de valencia**, debido a que se forma con los niveles energéticos del orbital **3s** del átomo aislado. La siguiente banda hacia el nivel de energía cero, **3p** en el sodio, es una banda vacía al igual que las siguientes, y es llamada **banda de conducción**.

Ocurre que entre la banda de valencia y la banda de conducción, existe una región que presenta valores de energías prohibidas para los electrones, es decir no existen orbitales con esas energías. Esta región es la llamada banda prohibida, tiene un ancho que es igual en magnitud a la diferencia entre el nivel más bajo de la banda de conducción y el más alto en la banda de valencia, y se denota por  $E_g$ . El valor de esta banda prohibida, también llamado **gap**, está íntimamente relacionado con la conductividad del material: cuanto mayor es el ancho de la banda prohibida menor es la conductividad.

### I.1.2. Materiales Conductores, Semiconductores y Aislantes.

La teoría de bandas permite dar una interpretación para la buena o mala conductividad de un material.

- Un **conductor**, generalmente un metal, es aquel en el cual el valor de la banda prohibida es nulo, por lo que las bandas se traslapan y los electrones de valencia del elemento se encuentran en la banda de conducción en donde se mueven libremente. Se dice que los electrones libres en la banda de conducción forman un mar de electrones. Con un voltaje pequeño es posible generar una corriente, por que la conducción de electrones en este tipo de materiales es muy buena.
- Un **aislante** es toda sustancia en el cual el ancho de banda prohibida tiene un valor de varios electrón-volts, de orden de  $6\text{ eV}$ . Se necesita proporcionar una energía mucho mayor que en el conductor a el electrón para poder ocupar un lugar en la banda de conducción.
- Un **semiconductor**, es aquel en el que el ancho de banda prohibida es de solo unos cuantos  $\text{eV}$ , entre  $1\text{ - }3\text{ eV}$ . Estos materiales tienen propiedades bien particulares, y de principal interés en el presente trabajo.

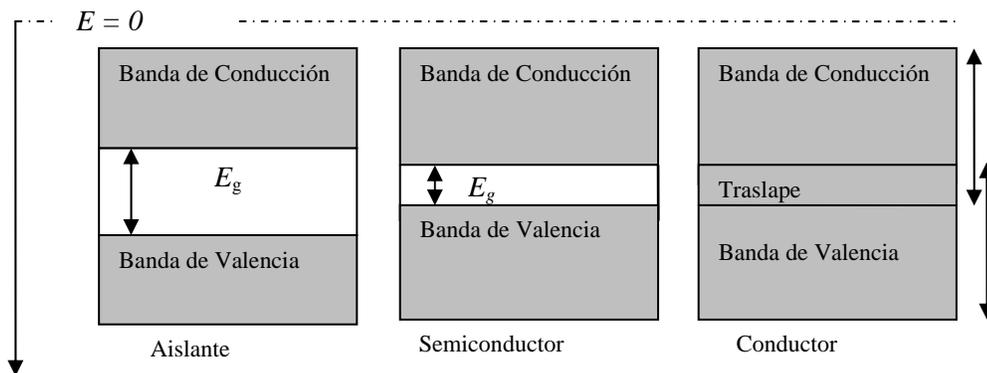
Estrictamente hablando, un semiconductor es un aislante. La diferencia cuantitativa está en el valor del ancho de la banda prohibida. En el semiconductor,  $E_g$  tiene un valor tal que una cantidad no despreciable de electrones puedan saltar de la banda de conducción a la banda de valencia por simples efectos de temperatura que no excedan la temperatura de fusión del material, lo que no ocurre en los materiales aislantes que se funden antes de que la conductividad alcance un valor significativo. Un aumento en la temperatura hace que los átomos en el cristal vibren dentro de él: a mayor temperatura mayor será la frecuencia de vibración; con lo que un electrón se puede liberar de su órbita adquiriendo una energía umbral, dando lugar a un aumento de la conductividad del material.

Un electrón liberado de su órbita, deja un espacio vacío que a su vez atrae otro electrón. El espacio dejado por el electrón es llamado **huevo**. Un huevo atraerá a algún otro electrón de la red el cual a su vez dejará un espacio vacío (otro huevo), que será llenado por otro electrón. El proceso continúa; el huevo se mueve por la red, desplazándose como una partícula con masa efectiva negativa y carga neta positiva igual en magnitud que la del electrón.

**Tabla I.1.** Algunos aislantes y semiconductores con sus respectivos valores en la energía prohibida ( $E_g$ ).

<i>Aislante</i>	$E_g$ (eV)	<i>Semiconductor</i>	$E_g$ (eV)
<i>Diamante</i>	5.33	<i>Silicio</i>	1.14
<i>Oxido de Zinc</i>	3.2	<i>Germanio</i>	0.67
<i>Cloruro de Plata</i>	3.2	<i>Sulfuro de Cadmio</i>	2.42
		<i>Teluro de Cadmio</i>	1.47

Las ideas de bandas de energía pueden ponerse en forma de un diagrama de energías, para cada uno de los diferentes tipos de materiales.



**Figura I.1.4.** Esquema de bandas para los diferentes tipos de materiales.

Encontramos una diferencia más entre conductores y semiconductores. La corriente eléctrica en los conductores se debe exclusivamente al movimiento de los electrones libres, mientras que en los semiconductores se debe al movimiento tanto de electrones libres como huecos.

## I.2. Semiconductores.

Numerosos elementos pertenecientes a los grupos II (*Cd* cadmio), III (*Al* aluminio, *Ga* galio, *B* Boro, *In* indio), IV (*Si* silicio, *Ge* germanio), V (*P* fósforo, *As* arsénico, *Sb* antimonio), VI (*Se* selenio, *Te* telurio, *S* azufre) de la tabla periódica tienen una estructura más estable si comparten electrones formando enlace con ellos mismos o formando compuestos entre sí. El enlace formado es del tipo covalente, de forma que al compartir sus electrones con átomos vecinos todos ellos tengan en la última capa ocho electrones, situación muy estable.

Todos los anteriores (entre muchos otros) son materiales semiconductores. Entre ellos se encuentran de forma elemental el silicio (*Si*) y el germanio (*Ge*), con cristalización en la estructura del tipo diamante, cuyo enlace es del tipo covalente. En un sólido estructuralmente perfecto, los electrones en los átomos están perfectamente ligados formando parejas con un electrón de un átomo vecino, por lo que les es imposible moverse dentro del cristal, a menos de que se les suministre energía suficiente de alguna fuente externa, para poder separarlos de su estado de enlace estable en la banda de valencia hacia la banda de conducción. Cuando esto ocurre se origina un electrón libre en la banda de conducción, mientras que en la banda de valencia se origina un hueco ( $\mathbf{h}^+$ ).

### I.2.1. Semiconductores Extrínsecos.

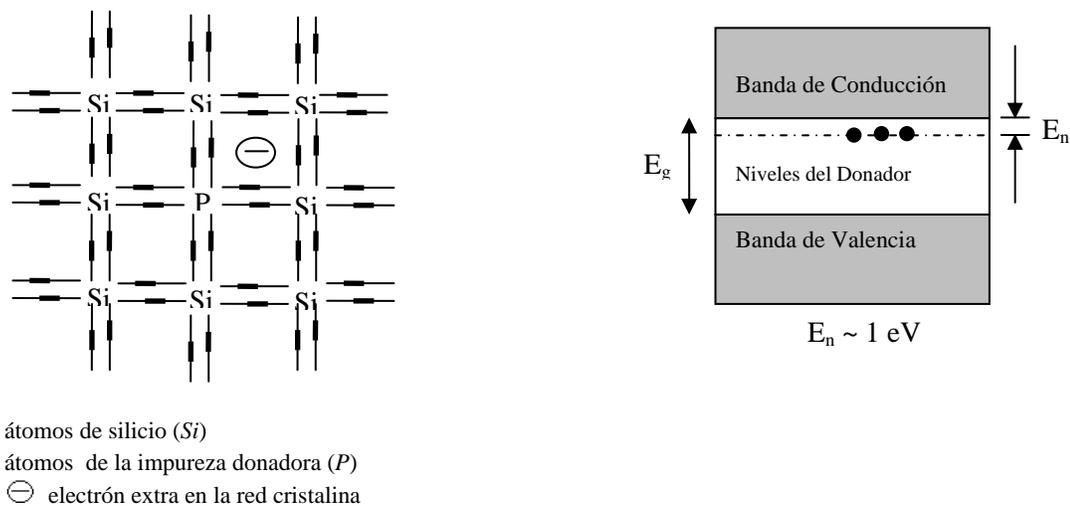
Para aumentar la conductividad en un semiconductor, se somete a éste a un proceso de “**dopado**”, el cual consiste en agregar de alguna forma controlada átomos de algún otro elemento, al que se le conoce como **impureza**, para de esta manera cambiar las características eléctricas del semiconductor. El propósito del proceso de dopaje es fundamentalmente proporcionar al semiconductor una cierta cantidad de portadores de carga, sean electrones o huecos según el tipo de impureza, con lo que la conductividad deberá cambiar (aumenta principalmente). El número de átomos de impurezas en el material es del orden de 1 por cada  $10^8$  átomos de la red. Además del aumento en la conductividad, también ocurren cambios en sus propiedades ópticas, en especial en la región de la banda prohibida, como se verá enseguida.

Un semiconductor puro, mejor conocido como **intrínseco**, es aquel en el que el número de electrones y huecos libres son iguales. En ellos la conductividad a temperatura ambiente no es muy alta: la cantidad de portadores de carga libres (electrones y huecos) es muy pequeña. Cuando el semiconductor intrínseco es sometido al proceso de dopaje el número de electrones y huecos ya no es el mismo; a este tipo de semiconductor en donde el número de electrones y huecos es distinto se le llama semiconductor **extrínseco** y existen dos tipos de semiconductores extrínsecos, tipo **n** y tipo **p**. En el semiconductor tipo **n**, el número de electrones libres excede el número de huecos, mientras que para el tipo **p** existen mayor concentración de huecos.

Supóngase como ejemplo el semiconductor silicio ( $Si$ ), número atómico 14 y perteneciente al grupo IV de la tabla periódica lo que significa que posee cuatro electrones de valencia. El silicio es un semiconductor intrínseco a temperatura ambiente y con conductividad eléctrica baja, es decir, con un número de portadores libres muy pequeño.

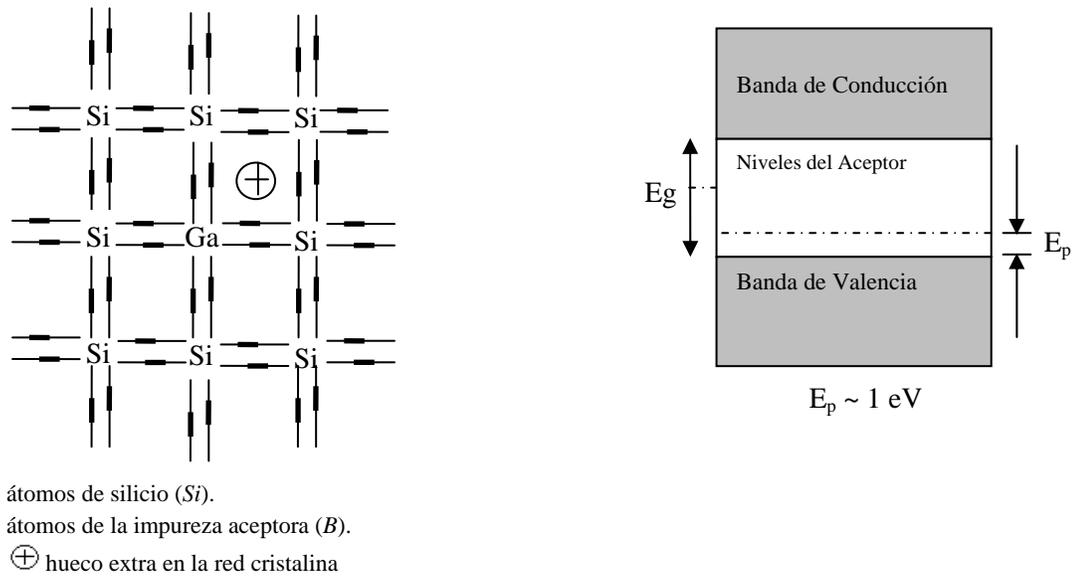
Para ejemplificar el silicio como semiconductor extrínseco (que se puede extender a otro semiconductor), consideremos el primer caso en el que es dopado con algún elemento del grupo V digamos el fósforo ( $P$ ) representado en la figura I.2.1. El fósforo posee cinco electrones de valencia, por lo que al formar enlace con el silicio habrá un electrón, perteneciente al fósforo, que no formará enlace por lo que podrá liberarse dejando un ión de fósforo (el fósforo es llamado impureza donadora ya que aporta un electrón a la red), que corresponde a un hueco fijo, y aumentando el número de portadores libres, en este caso el de electrones. Este caso de silicio dopado con fósforo corresponde un semiconductor extrínseco del tipo **n**, y en particular el número de portadores libres es igual al número de impurezas.

En la banda prohibida del silicio extrínseco aparece un nivel de energía permitido cercano a la banda de valencia conducción, y la diferencia de energía entre el nivel de impureza y el de la banda de conducción se denota por  $E_n$ .



**Figura I.2.1.** Semiconductor extrínseco tipo “n”

Por otro lado, cuando la impureza añadida pertenece al grupo III, por ejemplo el boro ( $B$ ) con tres electrones de valencia, existe un enlace sin completar como consecuencia de la falta de un electrón para formarlo. El enlace sin completar es equivalente a un hueco, el cual es móvil. Por lo tanto, en el silicio dopado con boro el número de portadores libres corresponde a los huecos y se tendrá un semiconductor extrínseco tipo **p**. La impureza en este caso es llamada impureza aceptora. En la banda prohibida aparece un nivel permitido de energía cercano a la banda de valencia, como se ve en la figura I.2.1.



**Figura I.2.2.** Semiconductor extrínseco tipo “p”.

### I.2.2. Semiconductores intrínsecos.

En los semiconductores intrínsecos el número de huecos es igual al número de electrones y la concentración de portadores libres (electrones o huecos por unidad de volumen) es función de la temperatura del cristal. A una determinada temperatura, las velocidades de generación de pares electrón-hueco y de recombinación se igualan, de modo que la concentración global de electrones y huecos permanece sin cambio.

Siendo  $n$  la concentración de electrones (cargas negativas) y  $p$  la concentración de huecos (cargas positivas), se cumple que:

$$n_i = n = p \quad (I.1)$$

donde  $n_i$  es la concentración intrínseca del semiconductor, llamada así por ser una propiedad intrínseca y que es función exclusiva de la temperatura, con un valor dado por:

$$n_i = B * T^{\frac{3}{2}} * e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (I.2)$$

$B$ : constante del material semiconductor específico.

$E_g$ : es la magnitud de la banda prohibida de energía.

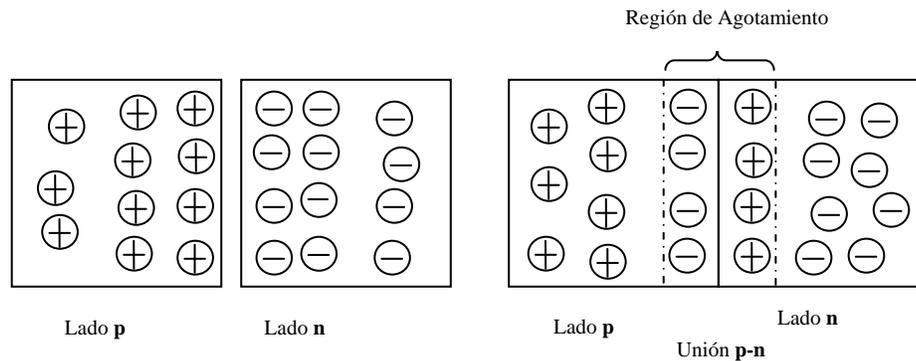
$T$ : temperatura en Kelvin [K]

$k$ : Constante de Boltzmann  $8.636 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$

La constante  $B$  que aparece en la ecuación I.2, depende de las propiedades del material y en particular para el silicio (Si) tiene el valor de  $5.23 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ K}^{-3/2}$ , para el arseniuro de galio (GaAs) es  $2.10 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ K}^{-3/2}$  y para el germanio (Ge) es de  $1.66 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ K}^{-3/2}$ .

### I.3. Aplicaciones de los semiconductores: unión p-n.

Además de la aplicación de los semiconductores en la fabricación de celdas solares, en la electrónica los llamados dispositivos electrónicos, también conocidos como dispositivos de estado sólido, desplazaron a muchos otros cuyo funcionamiento era limitado. Uno de estos nuevos dispositivos es el diodo, que es el más sencillo y cuyo funcionamiento es basado en la unión de dos semiconductores, uno tipo **p** y otro tipo **n**. En la figura I.1.3 se puede observar una representación idealizada de esta unión, llamada unión **p-n**. La característica principal de un diodo semiconductor es que solo puede transportar corriente en un sólo sentido.



**Figura I.3.1.** Esquema del diodo semiconductor (unión p-n).

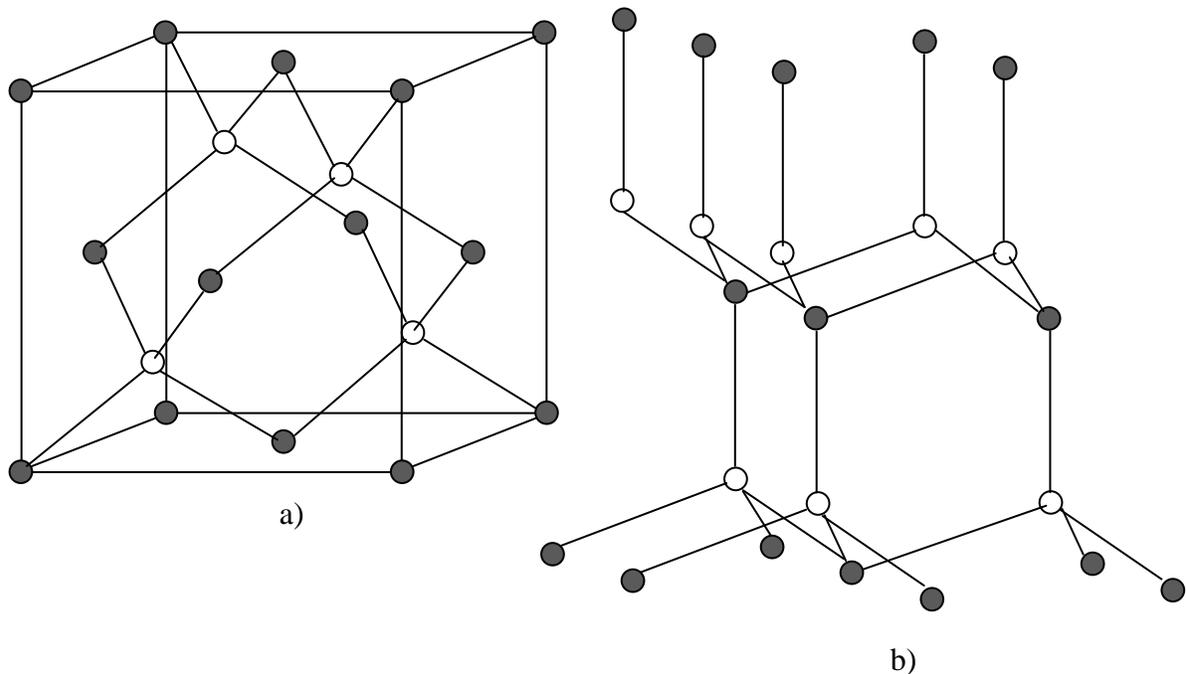
Las concentraciones de electrones y huecos antes de la unión son diferentes, por lo que al unirlos habrá una pequeña transferencia de electrones del lado **n** al lado **p** en donde se anulan los huecos dejando una región sin portadores libres, cerca de la unión, llamada **región de agotamiento**. Las impurezas donoras y aceptoras ionizadas se quedan en la región de agotamiento, dejan al semiconductor tipo **n** cargado positivamente y al tipo **p** cargado negativamente. Al inicio del proceso de transporte de electrones del lado **n** al **p**, cerca de la unión los electrones no encuentran resistencia, pero conforme van cruzando los portadores y como consecuencia de las impurezas ionizadas se genera un campo eléctrico en la región de agotamiento, el cual tiende a impedir el cruce de los portadores hasta el momento en que no existe movimiento de ellos. El ancho de la región de agotamiento depende del tipo de impureza y en general es del orden de *1 micra* ( $10^{-6} m$ ).

## CAPITULO II. PROPIEDADES BASICAS DEL TELURIO DE CADMIO $CdTe$ .

El teluro de cadmio ( $CdTe$ ) es un compuesto semiconductor binario del tipo II-VI, con banda prohibida directa cuyo valor es de  $1.47 eV$  a temperatura ambiente. El enlace predominante en la celda unitaria correspondiente a este compuesto es del tipo covalente.

El enlace covalente está presente en dos estructuras cristalinas, ambas parecidas y muy importantes, en la cual el  $CdTe$  y muchos otros compuestos semiconductores del tipo II-VI y III-V cristalizan. Estas estructuras son la del diamante y la zincblenda.

Ambas estructuras están compuestas por dos redes cúbicas centradas en las caras (fcc por sus siglas en inglés) las cuales se intercalan una en la otra. En la figura II.1 se presentan las formas de cada una de estas estructuras. La primera red cúbica correspondiente está representada por los círculos oscuros y se localiza en el origen de la celda unitaria, mientras que la segunda red cúbica se encuentra desplazada en  $1/4$  de la diagonal de la estructura y es representada por los círculos en blanco.



**Figura II.1.** Representación de las estructuras cristalinas diamante y zincblenda.

La forma de la estructura del diamante y la zincblenda son idénticas, la diferencia es tal que mientras en la del diamante ambos círculos, oscuros y blancos, corresponden a átomos iguales, en la zincblenda cada color corresponde a uno de los dos elementos que conforman el compuesto.

El tipo de banda prohibida del teluro de cadmio  $CdTe$  es del tipo directa, lo que se observa en la estructura de bandas presentada en la figura II.2: el mínimo de la banda de conducción con energía positiva y el máximo de la banda de valencia en el nivel cero de energía ocurre en el mismo punto ( $\Gamma$ ), punto que en cristal representa el centro de la zona de Brillouin de alta simetría.

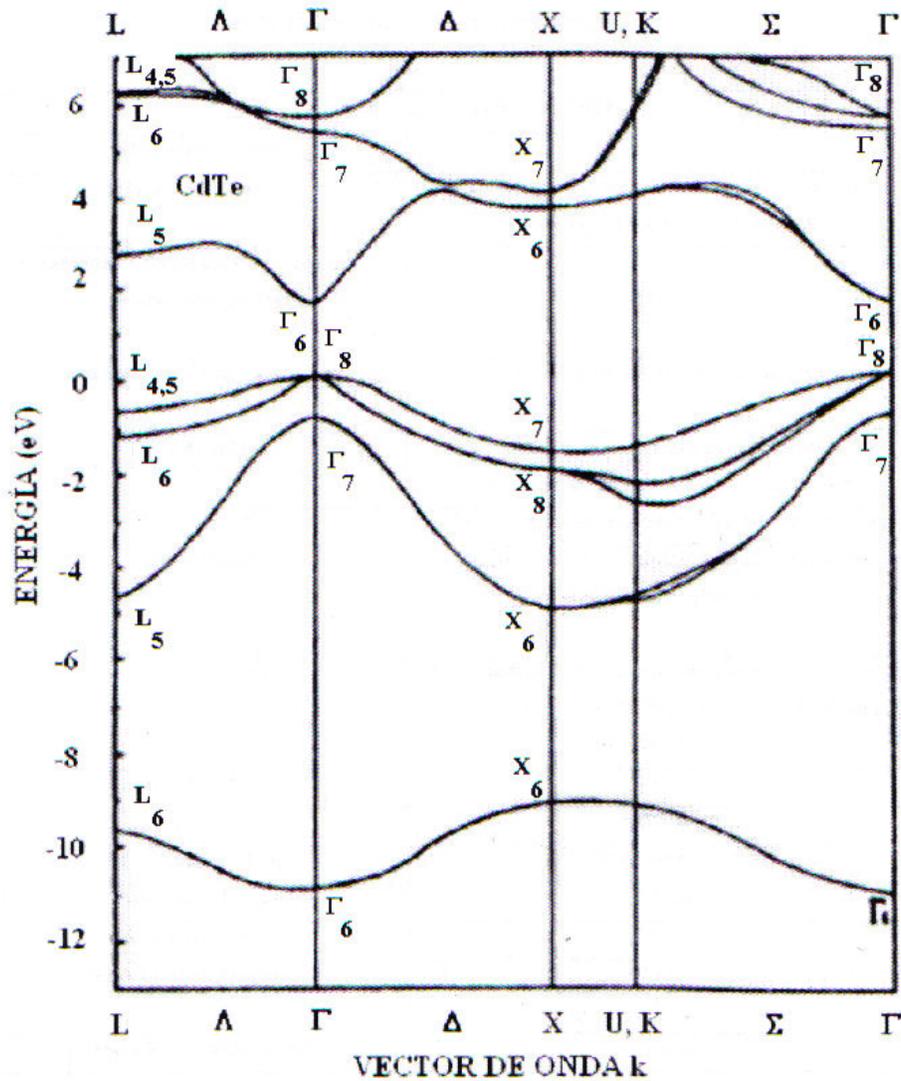


Figura II.2. Estructura de bandas del *CdTe*.

De las posiciones del mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se obtiene el valor de la banda prohibida dado como:

$$E_{g,dir} = ( \Gamma_{6c} - \Gamma_{8v} ) \quad (II.1)$$

En la tabla II.1 se resumen algunas de las propiedades físicas más importantes del *CdTe*. Una propiedad de gran importancia del telurio de cadmio se manifiesta a temperaturas altas, cuando aparece una pequeña desviación de la estequiometría en forma de una pequeña deficiencia de cadmio, lo que lo convierte en semiconductor tipo **p**.

**Tabla II.1.** Principales propiedades físicas del Teluro de Cadmio (*CdTe*).

<b>Banda Prohibida</b>	<i>1.47 eV</i>
<b>Coefficiente de Absorción</b>	$> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . En celdas solares, los fotones son absorbidos muy cerca de la heterounión ( <i>CdS-CdTe</i> ).
<b>Energía de enlace</b>	$> 5 \text{ eV}$ , lo que da alta estabilidad térmica y química
<b>Resistividad</b>	Altamente resistivo y difícil de impurificar a dosis mayores a $10^5 \text{ ohm-cm}$
<b>Peso molecular</b>	<i>240.02 kg/mol</i>
<b>Densidad</b>	<i>5850 kg/m<sup>3</sup></i>
<b>Constante de red</b>	<i>0.648 nm a 300 K</i>
<b>Módulo de Young</b>	<i>52 GPa</i>
<b>Razón de Poisson</b>	<i>0.41</i>
<b>Masa efectiva electrónica</b>	<i>0.11 m<sub>e</sub></i>
<b>Masa efectiva de huecos</b>	<i>0.4 m<sub>e</sub></i>
<b>Temperatura de fusión</b>	<i>1314 K</i>
<b>Conductividad Térmica</b>	<i>6.2 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> a 293 K</i>
<b>Capacidad calorífica específica</b>	<i>210 Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> a 293 K</i>
<b>Coefficiente de expansión térmica</b>	<i>5.9 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> a 293 K</i>
<b>Índice de refracción</b>	<i>2.649 para <math>\lambda = 10 \mu\text{m}</math></i>
<b>Toxicidad</b>	Altamente tóxico y cancerígeno por cualquier vía

## CAPITULO III. FUNDAMENTOS TEORICOS.

### III.1. Sistema de Ablación Láser.

Las aplicaciones tecnológicas y los estudios de las propiedades físicas de los materiales semiconductores imponen condiciones de calidad en los mismos, por lo que la técnica de procesamiento de las películas es de vital importancia.

Una de las técnicas de depósito de películas delgadas muy utilizada en los últimos años y que ha tenido resultados importantes en cuanto a la producción de películas de alta calidad es la de **ablación láser**, o depósito por láser pulsado (PLD) por su siglas en inglés (**Pulsed Laser Deposition**). El depósito por esta técnica es relativamente sencillo en cuestiones técnicas. La técnica consiste en irradiar un blanco del material por depositar con un láser pulsado de alta intensidad generalmente en el rango con longitud de onda ultravioleta. El láser es enfocado en el blanco produciendo que éste incremente su temperatura hasta ser desprendido por sublimación, siendo depositado en un sustrato colocado a una cierta distancia enfrente del blanco, donde el material desprendido se condensa para formar la película.

Para evitar impurezas no deseadas en las películas, es necesario que el crecimiento de películas se realice en condiciones aisladas del entorno, es decir, en una cámara de vacío. El sistema de Ablación Láser, esquematizado en la figura III.1.1, permite obtener presiones del orden de  $10^{-6}$  Torr ideal para el depósito.

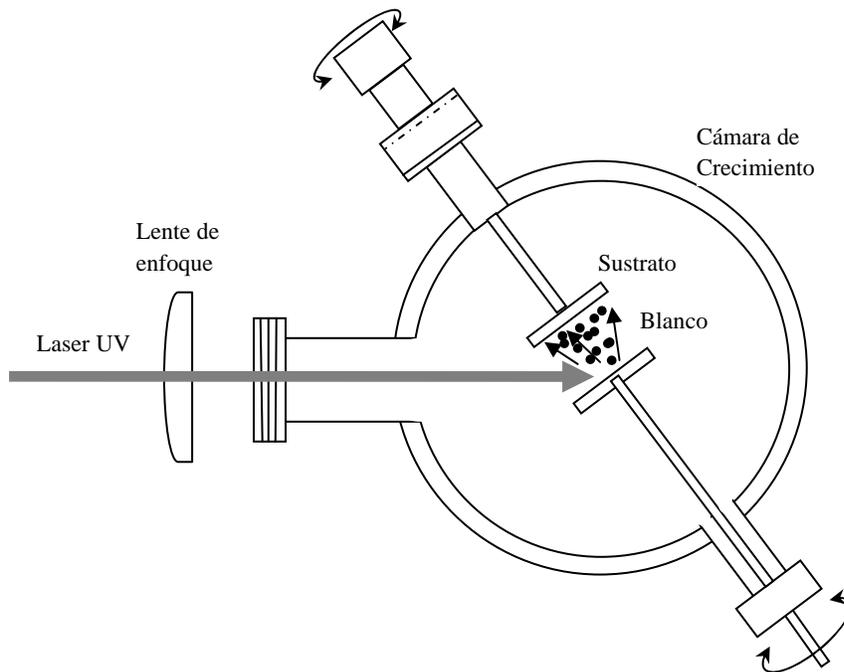


Figura III.1.1. Diagrama esquemático del sistema de crecimiento por Ablación Láser.

La técnica de Ablación Láser permite variar parámetros en el crecimiento de las películas semiconductoras, tales como potencia del láser, distancia blanco-sustrato, temperatura del sustrato, rotación del sustrato, tipo de atmósfera dentro de la cámara, tiempo de depósito y tipo de sustrato utilizado, principalmente.

Sin embargo, contrastante con su simplicidad en el manejo del depósito es la complejidad de los fenómenos físicos que intervienen en el proceso de ablación láser. El plasma generado por la interacción de la radiación del láser de alta potencia y la materia sólida alcanzan temperaturas del orden de miles de grados (alrededor de  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y el material desprendido incluye átomos neutros, iones positivos y negativos, aglomerados atómicos y electrones, dando lugar a un problema multidisciplinario.

En la superficie del material (blanco) se absorbe la radiación proveniente del láser, provocando estados electrónicos excitados que decaen al estado fundamental mediante la emisión de fonones. En esta rápida conversión electrón-fonón tiene lugar el calentamiento del sólido concentrándose una gran cantidad de energía en un volumen muy pequeño, y durante un tiempo muy corto ( $6\text{-}12\text{ ns}$ ), de forma que la temperatura superficial del blanco se eleva y aparece una interfase sólido-líquido que se mueve hacia el interior del blanco. La interfase entre el material ya fundido y el sólido continúa avanzando mientras el material se sublima en forma de pluma. Cuando el plasma entra en contacto con la superficie del sustrato, se solidifica para formar la película semiconductor.

## **III.2. Técnicas de caracterización óptica y estructural.**

La determinación de las propiedades y características físicas de las películas semiconductoras depositadas por Ablación Láser se realizó por medio de técnicas de caracterización convencionales tales como Difracción de Rayos X ( $R\text{-}X$ ), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Absorción Óptica UV-Vis y Fotoluminiscencia, cada una de las cuales se basa en un proceso físico y se detallan a continuación.

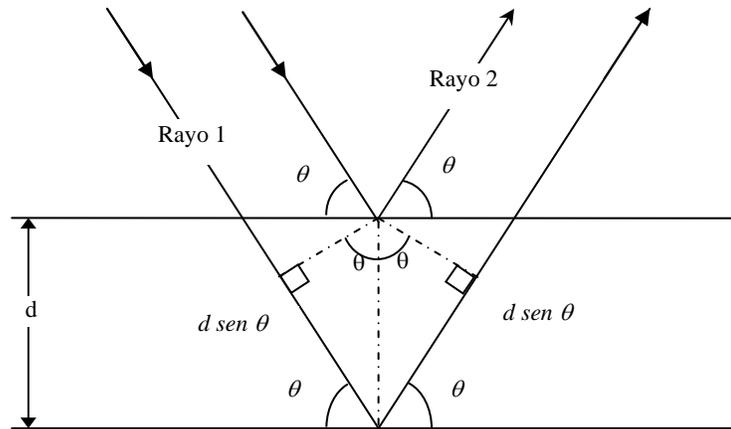
### **III.2.1. Difracción de Rayos X.**

El espaciamiento entre los átomos de un cristal es del orden de  $2\text{-}3\text{ \AA}$ , que al ser comparado con las líneas espectrales de los Rayos X ( $R\text{-}X$ ) del orden de  $1\text{ \AA}$ , los átomos del cristal se comportan como una red de difracción tridimensional. Al igual que una red de difracción ordinaria, el espaciamiento entre los máximos en el patrón de difracción así como sus intensidades relativas, permiten calcular el tamaño del cristal y averiguar algo en cuanto al arreglo de los átomos de la estructura cristalina.

En base a este principio la técnica de difracción por  $R\text{-}X$  es muy utilizada para determinar las estructuras cristalinas de materiales semiconductores así como algunas de sus propiedades, como por ejemplo la constante de red.

Lo que se obtiene de la técnica de difracción de  $R$ - $X$  es un patrón de picos de interferencia de distintas intensidades cada uno en una posición a un determinado ángulo de incidencia  $\theta$  de los rayos sobre la película, y del cual se obtiene el tipo de estructura cristalina predominante.

El principio básico de la técnica de  $R$ - $X$  es el siguiente: considérense dos planos sucesivos formados por los átomos en la estructura cristalina separados una distancia  $d$ , como en la figura III.2.1. Tomemos en cuenta que existen una gran cantidad de planos, formando familias entre sí, cuya diferencia entre una y otra es la orientación y la distancia interplanar.



**Figura III.2.1.** Esquema de los planos de difracción de Rayos  $X$ .

La teoría de la reflexión de Bragg nos indica que habrá interferencia constructiva cuando la diferencia del camino óptico de los dos rayos interactuando sea igual a un número entero de la longitud de onda de la radiación usada ( $\sim 1 \text{ \AA}$ , para  $R$ - $X$ , con energía de  $10 - 50 \text{ keV}$ ), en otras palabras la interferencia es constructiva cuando la fase de la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$ . De la figura III.2.1 se deduce que la diferencia de camino óptico viene dado por  $2d \text{sen} \theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Esta condición de difracción se expresa en lo que se conoce como ley de Bragg y es dada por:

$$n\lambda = 2d \text{sen} \theta, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{III.1})$$

En los difractómetros convencionales lo que se mide es la intensidad relativa en función del ángulo  $2\theta$  y no de  $\theta$  como se esperaría, ya que lo que permanece fijo es la dirección del haz de  $RX$ , mientras que lo que se mueve es el plano de la muestra y el detector de fotones. Por lo que en el espectro de difracción aparecerán máximos (picos) de interferencia, relacionados con la orientación preferencial del arreglo cristalino (o policristalino).

### III.2.2. Microscopía de Fuerza Atómica.

El **Microscopio de Fuerza Atómica** (AFM Atomic Force Microscope), ha sido un equipo importante para el análisis morfológico de la microestructura de materiales. Basado en la interacción local entre una punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Además de proporcionar imágenes de morfología, también es utilizado para obtener otras propiedades del material, tales como viscosidad y elasticidad.

La punta está adherida a una barra flexible o cantilever (micro palanca). Esta barra es como una "viga en voladizo" miniaturizada y se dobla cuando la punta interactúa con la muestra. La flexión del cantilever se mide a través de un detector al mismo tiempo que se efectúa un barrido sobre la superficie de la muestra. Dado que todo esto ocurre dentro de unas dimensiones muy pequeñas el barrido ocurre a gran velocidad.

El barrido consiste en mover la punta en distintas áreas de la muestra. La deflexión del cantiléver en cada punto se traduce mediante una computadora en la que se genera un mapa del relieve de la muestra en tres dimensiones.

Las fuerzas de interacción entre los átomos de la muestra y la punta son fuerzas de Van der Waals y pueden ser de atracción o de repulsión, dependiendo de la distancia entre los átomos. Esto da lugar a tener dos modos de operación: en el modo con contacto entre punta y muestra, la punta se sitúa a unos pocos Å de la superficie y la fuerza interatómica es de repulsión. En el modo no contacto la punta se mantiene a decenas o cientos de angstroms de la superficie siendo las fuerzas de atracción las causantes de la interacción.

Dependiendo del tipo de muestra a analizar es el modo de operación empleado:

- El modo de altura constante consiste en medir directamente la deflexión del cantilever a medida que se hace el barrido superficial. La imagen se genera con los datos de coordenadas x-y del barrido más el valor z de la deflexión del cantiléver.
- En el modo de fuerza constante usa un sistema de control automático para mantener la flexión constante, esto se logra por medio de un circuito de retroalimentación que mueve el escáner en la dirección z, es decir hacia arriba o hacia abajo de acuerdo a la topografía del material. En este caso la imagen se genera con las coordenadas x-y del barrido más la señal z de la altura de la sonda.

Una vez que el microscopio detecta la flexión del cantilever en cada punto, se puede generar un mapa del relieve de la muestra.

### III.2.3. Absorción Óptica UV/Vis.

Otra técnica utilizada para la caracterización óptica de los semiconductores es la absorción óptica UV/Vis, técnica que consiste en la absorción de radiación de determinada energía, la cual está íntimamente relacionada con el ancho de banda prohibida  $E_g$  del semiconductor.

El proceso de absorción es como sigue:

Los electrones en la banda de valencia necesitan una cantidad de energía mayor o igual a  $E_g$  para pasar a la banda de conducción y es posible obtenerla de la radiación incidente. Cuando la energía de los fotones, representada por  $h\nu = E_g$  ( $h$  la constante de Plank y  $\nu$  la frecuencia de la radiación), el electrón sólo pasa a la banda de conducción, pero cuando  $h\nu > E_g$  se tiene además que el electrón adquiere una

cierta energía cinética lo que le permitirá moverse dentro del cristal, formando una corriente de electrones en la banda de conducción, y una corriente de huecos en la banda de valencia. El tiempo de vida del par electrón-hueco es de apenas unos  $30\text{ ns}$ , por lo que en ese intervalo de tiempo debe ocurrir la recombinación del par  $e^-h^+$ . La recombinación se da con la liberación del exceso de energía en forma de calor (recombinación no radiativa), y en algunos casos con emisión de fotones (recombinación radiativa). Cuando  $h\nu < E_g$ , la energía de los fotones no es suficiente para generar la transición de los electrones, por lo que la radiación no es absorbida y el material es transparente en ese rango de energías.

Supóngase que un haz monocromático de intensidad  $I_o$  y longitud de onda  $\lambda$  se propaga en dirección perpendicular a la superficie de la película semiconductor de espesor denotado por  $d$ . Si la cantidad  $I$  es la intensidad del haz transmitido, el **coeficiente de transmisión** está definido como la razón de la intensidad transmitida y la intensidad incidente sobre la muestra:

$$T = I/I_o \quad (\text{III.2})$$

En términos de otras cantidades importantes como el **coeficiente de reflexión**  $R$  en la interface aire-semiconductor, el coeficiente de absorción y el espesor  $d$ , el coeficiente de transmisión es dado por [3]:

$$T = \frac{[(1-R)^2 \exp(-\alpha d)]}{[1 - R^2 \exp(-2\alpha d)]} \quad (\text{III.3})$$

Cerca del canto de absorción, es decir en energías próximas al valor de la banda prohibida, la parte imaginaria del índice de refracción  $k = \lambda\alpha/4\pi$  es muy pequeño comparado con la parte real  $n$ , por lo que el coeficiente de reflexión se puede aproximar a:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \approx \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{III.4})$$

El  $CdTe$  posee una banda prohibida directa, el proceso predominante en materiales con este tipo de banda es la transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción, con la creación del par electrón-hueco. Asumiendo bandas parabólicas, se ha mostrado que si un fotón con energía  $E = h\nu$  crea directamente el par electrón-hueco, como lo es en el borde de la banda de un semiconductor de banda prohibida directa, el coeficiente de absorción viene dado en términos de  $E$  por [3]:

$$\alpha = A(E - E_g)^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

siendo  $A$  una constante que depende de las propiedades del material. De esta manera, es posible determinar el valor del ancho de banda  $E_g$  conociendo explícitamente el valor de  $\alpha = \alpha(\lambda)$  en el borde de absorción.

El valor de  $\alpha(\lambda)$  puede calcularse del espectro medido en la región del canto de absorción por el hecho de que el índice de refracción  $n$  y por lo tanto el valor de  $R$  varían muy poco en un amplio rango de energías. El valor de  $R$  puede calcularse a partir de  $T(\lambda)$  en la región de baja absorción ( $E < E_g$ ), es decir  $\alpha = 0$ :

$$R = \frac{1-T}{1+T} \quad (\text{III.6})$$

El valor de  $R$  varía muy poco, por lo que para la región de bajas energías puede considerarse como constante, y el valor de  $\alpha$  en cada valor de  $\lambda$  en la región del borde de absorción se puede calcular a partir de la ecuación III.5 conociendo el espesor  $d$  de la muestra [3]:

$$\alpha = -d^{-1} \ln \frac{\{(1-R)^4 + 4T^2 R^2\}^{1/2} - (1-R)^2}{2TR^2} \quad (\text{III.7})$$

#### III.2.4. Espectroscopía de Fotoluminiscencia.

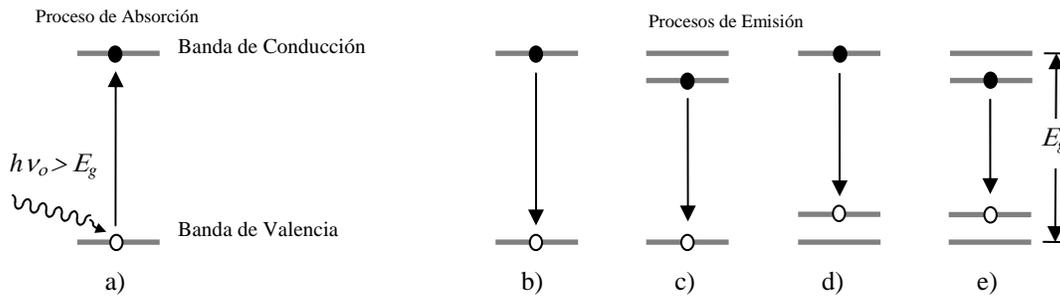
La técnica de absorción óptica UV/Vis es de gran utilidad en la determinación del valor del ancho de banda prohibida. Inverso al proceso de absorción de radiación electromagnética, es la emisión de luz de alguna longitud de onda particular, cuando las películas semiconductoras son iluminadas con determinada radiación monocromática. Este proceso es el fenómeno básico utilizado en la espectroscopía de fotoluminiscencia, técnica muy utilizada para el análisis de la estructura de estados electrónicos de los materiales semiconductores. El proceso de absorción-emisión de radiación en semiconductores se explica a continuación desde el punto de vista de la Mecánica Cuántica.

Cuando un fotón de energía  $h\nu_o$  incide sobre un semiconductor, puede o no ser absorbido por un electrón en la banda de valencia y ser excitado hacia un estado en la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia. El que el fotón sea o no absorbido depende principalmente de la energía que tiene asociada y está íntimamente relacionada con el valor del ancho de banda prohibida. Cuando  $h\nu_o > E_g$ , el ancho de banda prohibida, es posible la creación del par electrón-hueco (figura III.2.2.a) que puede quedar ligado a un nivel permitido de energía, formándose un estado excitado llamado “excitón” cuya energía de enlace es menor que  $E_g$  en una cantidad igual a la energía de enlace del par electrón-hueco. El par electrón-hueco puede ser atrapado por un nivel de defecto provocado por un aceptor o un donador, en cuyo caso se designa como excitones ligados.

El excitón formado de la absorción del fotón de energía  $h\nu_o$  decae radiativamente hacia un estado de equilibrio (menor energía) en un intervalo de tiempo de unos  $10^{-12}$  segundos,

dando como resultado la emisión del exceso de energía en forma de radiación electromagnética (luz). La energía de la radiación emitida tiene un valor igual o menor a  $E_g$  y depende de la existencia de estados electrónicos donores o aceptores.

La figura III.2.2 presenta un esquema de energías de los posibles tipos de transiciones electrónicas existentes que dan origen a las señales (bandas) particulares de fotoluminiscencia.



**Figura III.2.2.** Transiciones radiativas comunes en semiconductores.

- a) El proceso inicia con la absorción del fotón incidente con energía  $h\nu$  creando el par electrón-hueco, después del tiempo de vida de este estado decae en uno de los siguientes procesos:
- b) el electrón decae directamente a la banda de valencia para recombinarse con un hueco y emitiendo un fotón de energía igual a  $E_g$ . Esta transición es denominada banda-banda.
- c) un electrón en la banda de conducción decae hacia un estado de impureza donora, para después recombinarse con un hueco en la banda de conducción emitiendo un fotón de energía menor a  $E_g$ .
- d) el electrón en la banda de conducción decae hacia un estado de impureza aceptora emitiendo un fotón de energía menor a  $E_g$  recombinándose posteriormente con un hueco.
- e) el proceso involucra una transición desde un nivel donador hacia en un nivel aceptor.

De esta manera la fotoluminiscencia es un proceso en el cual el material emite radiación electromagnética a energías específicas, caracterizadas por la estructura de bandas del semiconductor. El proceso de fotoluminiscencia es comúnmente llamado emisión fría (se da en materiales relativamente fríos pero también a temperaturas normales) con la finalidad de distinguirlo del proceso de emisión de radiación por un cuerpo caliente llamado radiación del cuerpo negro en donde todos los valores de frecuencia de la radiación emitida son permitidos. Esta técnica es no destructiva y no altera las propiedades físicas del material, razón por la cual es de gran utilidad para el análisis de semiconductores.

## CAPITULO IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

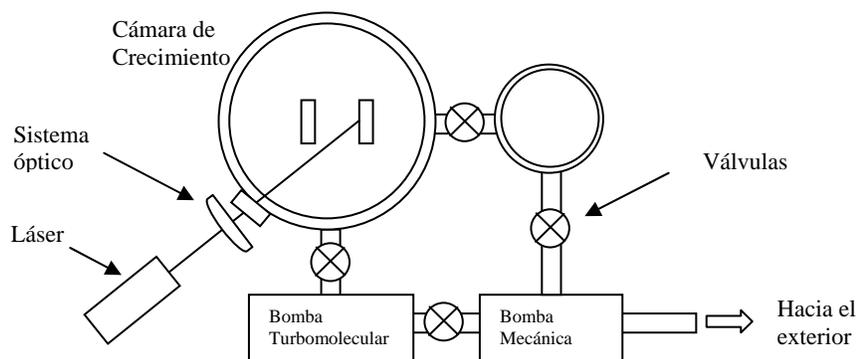
### IV.1. Preparación de las Películas Semiconductoras de Teluro de Cadmio.

Las películas semiconductoras de *CdTe* analizadas en este trabajo fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo de un milímetro de espesor utilizando la técnica de ablación láser. El blanco utilizado es una pastilla de *CdTe*, con pureza de 99.997% y elaborada por compresión de polvo a una presión de  $\sim 20 \text{ Ton/cm}^2$ .

El proceso de la producción de las películas en el sistema de ablación láser consiste de diferentes etapas y las más relevantes son:

- 1) **Generación del Vacío:** La calidad de las películas depende en gran medida de la calidad del vacío dentro de la cámara de crecimiento: a mejor vacío el camino libre medio de las partículas aumenta y el número de impurezas no deseadas disminuye. Una bomba mecánica, conectada en serie con una bomba turbomolecular a la cámara de crecimiento (ver figura IV.1.1), genera un vacío previo de  $\sim 3 \text{ mTorr}$  dentro de la cámara. La bomba turbomolecular de alto vacío opera en un rango de  $10^{-3} - 10^{-9} \text{ Torr}$ . El valor alcanzado durante el crecimiento de las películas de *CdTe* fue de  $\sim 10^{-6} \text{ Torr}$ . El sistema de alto vacío se mantiene en operación durante todo el proceso de crecimiento. La cámara de crecimiento podría ser llenada con algún gas noble o reactivo, en caso de que los parámetros de crecimiento lo requieran.
- 2) **Calentamiento del sustrato:** Cuando el vacío requerido es alcanzado, el sustrato es calentado a una temperatura determinada ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) por medio de una resistencia eléctrica. La temperatura es controlada por un sistema electrónico a través de un termopar.
- 3) **Depósito:** El blanco es ablacionado utilizando un láser pulsado del tipo Nd-YAG, emitiendo a una longitud de onda  $350 \text{ nm}$ , de intensidad controlada y enfocado mediante un arreglo óptico compuesto por lentes. El tiempo de duración del depósito para las muestras de *CdTe* fue de 30 minutos y la distancia blanco-sustrato se mantuvo a  $5 \text{ cm}$ .

Tanto la bomba turbomolecular como el laser están conectados a un sistema de enfriamiento de agua circulando durante todo el proceso. Una vez hecho el depósito, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente dentro de la cámara de vacío con el propósito de evitar impurezas con partículas del ambiente.



**Figura IV.1.1.** Esquema del sistema de ablación láser.

Se obtuvieron dos conjuntos de tres muestras cada uno. La diferencia entre cada conjunto es la temperatura del sustrato durante el crecimiento: un conjunto crecido a temperatura ambiente y otro a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Una muestra de cada conjunto fue sometida a un tratamiento térmico posterior al crecimiento, el cual consiste en calentarla hasta una temperatura de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante un tiempo de 30 minutos en una mufla con una atmósfera de aire común. Después del tiempo de recocido, las muestras son puestas a enfriar a temperatura ambiente sin retirarse de la mufla.

Un segundo par de muestras, una de cada conjunto, fue sometido a un tratamiento térmico con los mismos parámetros pero previamente rociadas con una solución de cloruro de cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ) disuelto en alcohol etílico ( $\sim 14\text{ mg}$  en  $100\text{ ml}$  de alcohol etílico). En el proceso, el alcohol etílico y el cloro son evaporados quedando solamente el cadmio. Este proceso debe hacerse con toda la seguridad posible ya que el rociado se realiza con un pulverizador asistido por gas nitrógeno.

Al igual que la diferencia de la temperatura de crecimiento entre los dos conjuntos de muestras, el tratamiento térmico y con  $\text{CdCl}_2$ , provoca cambios significativos en las características de cada muestra.

El tercer par de muestras se dejaron tal como fueron crecidas.

## IV.2. Patrones de Difracción de Rayos X.

La caracterización estructural de  $\text{RX}$  se llevó a cabo con un difractómetro Bruker D8 en la configuración  $\theta/2\theta_1$  con la línea de emisión  $K_\alpha$  del cobre correspondiente a la longitud de onda  $\lambda = 1.54\text{ \AA}$ . El equipo es controlado con una PC en donde también es visualizado el patrón obtenido. La velocidad de barrido es un factor muy importante en la claridad de los espectros obtenidos, cuanto más lento sea el barrido la definición de los picos de interferencia es mejor.

## IV.3. Morfología.

Las imágenes de las superficies de cada muestra fueron obtenidas con un microscopio de fuerza atómica marca Nanosurf Easy Scan 2 operando en el modo contacto. Tiene una punta de radio aproximado  $10\text{ nm}$  y es controlado por una PC. El programa asociado al microscopio permite ver en forma bidimensional y tridimensional la superficie de las muestras.

#### IV.4. Transmitancia UV/Vis.

Los espectros de absorción fueron medidos con un espectrofotómetro, marca Perkin-Elmer modelo Spectrometer Lambda 35, dentro de un rango de longitudes de onda  $1100 - 330 \text{ nm}$ . Las características fundamentales del sistema se presentan en la figura IV.4.1, con la siguiente descripción: el espectrofotómetro está constituido por dos fuentes de luz (lámparas), una de halógeno cuarzo que produce una luz visible y otra lámpara de deuterio que genera luz ultravioleta; como componentes ópticos contiene espejos, espejos semireflejantes, filtros, rendijas colimadoras, lentes de enfoque y dos detectores, todo controlado por una PC. El principio básico del funcionamiento del espectrómetro es comparar la intensidad de la luz transmitida por la muestra con una intensidad de referencia que equivale a la intensidad transmitida por el sustrato utilizado (cuarzo) sin película semiconductor. El resultado de la medición es puesto en una grafica que contiene el porcentaje de intensidad transmitida en función de la longitud de onda incidente,  $T \text{ vs. } \lambda$ , lo necesario para el análisis matemático propuesto para la absorción [3].

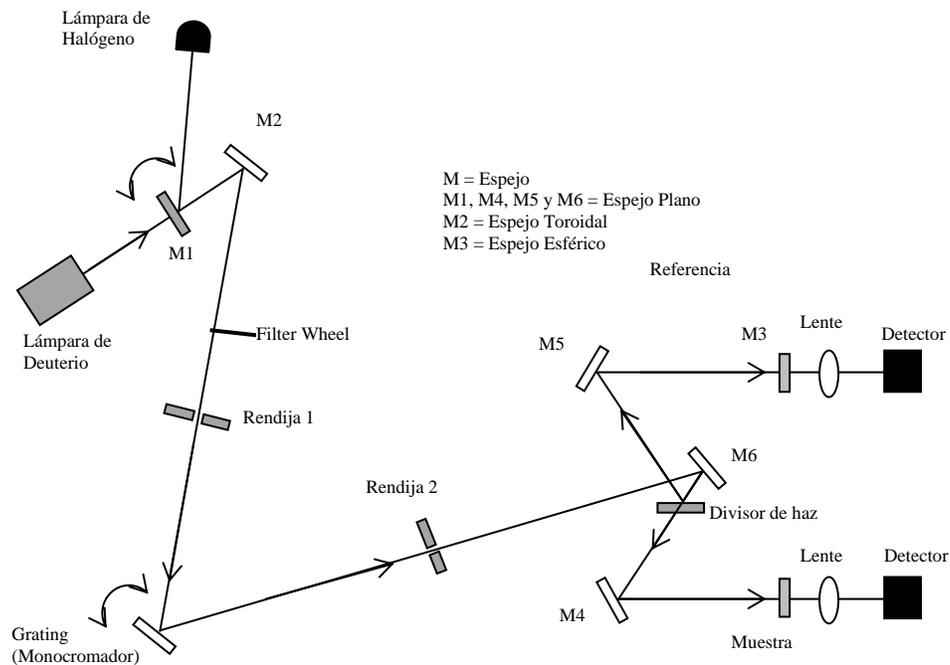


Figura IV.4.1. Diagrama del espectrómetro UV/Vis.

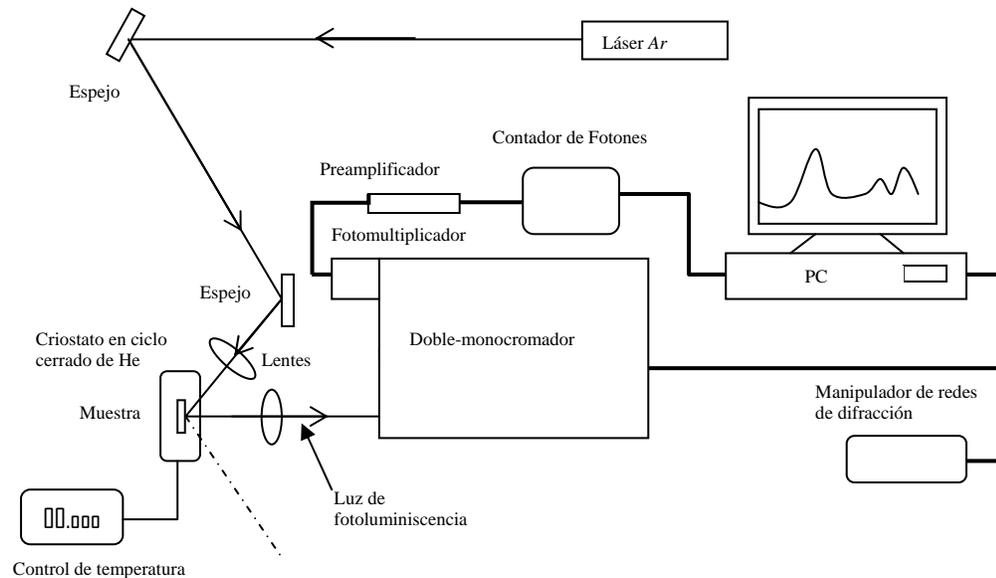
#### IV.5. Fotoluminiscencia.

La fuente de excitación electrónica fue un láser de Argón Spectra-Physics modelo 2017, entonado a la línea  $\lambda = 4579 \text{ \AA}$ , correspondiendo a una energía  $2.706 \text{ eV}$  y enfocada con un sistema óptico. La potencia utilizada en el láser para la medición de los espectros fue de  $8 \text{ mW}$ .

El sistema de medición utilizado en la obtención de los espectros de fotoluminiscencia se presenta en la figura IV.5.1 y sus componentes principales son:

- 1- Doble-monocromador Spex 1043 de redes de difracción holográficas de 1800 líneas/mm. La emisión luminiscente proveniente de la muestra es enfocada a la primera rendija del doble-monocromador.
- 2- Fotomultiplicador RCA. Convierte la señal de fotoluminiscencia proveniente del doble monocromador en una corriente eléctrica por efecto fotoeléctrico.

Los componentes del sistema son controlados por una PC que permite observar en tiempo real los espectros de fotoluminiscencia puestos en una gráfica de intensidad de fotoluminiscencia en función de la energía.



**Figura IV.5.1.** Diagrama en bloques del sistema de fotoluminiscencia.

#### IV.5.1. Fotoluminiscencia a Temperatura Variable.

Teóricamente, la probabilidad de transición de los electrones de un estado de menor energía a uno más elevado aumenta conforme la temperatura descende. Por este hecho es necesario observar el comportamiento de la estructura de bandas de fotoluminiscencia en función de la temperatura.

Las mediciones de los espectros de fotoluminiscencia variando la temperatura de las muestras fueron hechas en el intervalo  $10 - 300 K$ . Para ello se utilizó un criostato al alto vacío donde son colocadas las muestras, funcionando en ciclo cerrado de Helio. El vacío necesario es generado por un sistema de bombas conectadas en serie al criostato: una bomba mecánica que permite un prevacío del orden de  $10^{-3} Torr$  y una bomba turbomolecular que permitió un vacío de  $\sim 10^{-6} Torr$ .

La temperatura se regula con un controlador en funcionamiento con una resistencia en contacto con la muestra.

La medición de los espectros de fotoluminiscencia a temperatura variable fue repetido cambiando la fuente de excitación por un láser de Helio-Neón de menor energía barriendo el rango en donde se presentó una banda a temperatura ambiente en la muestra  $CdTe_2 + CdCl_2$ ,  $1.35 - 1.65 eV$ . La energía del láser Helio-Neón,  $1.96 eV$  ( $6328 \text{ \AA}$ ), es menor

que la del láser argón pero es mayor que la banda prohibida por lo que es suficiente para producir fotoluminiscencia.

#### **IV.5.2. Fotoluminiscencia Variando potencia del Láser.**

Finalmente, se realizaron mediciones de fotoluminiscencia variando la potencia de la fuente de excitación, para lo cual se utilizó una serie de filtros de densidad óptica neutra cuyos valores varían entre  $0.1 - 91.2$  % de la radiación incidente. Este experimento se repitió utilizando en el segundo caso un láser helio-neón.

Se observó el tipo de pico involucrado, su altura, intensidad, posición y corrimiento, con el fin de aplicar un modelo matemático y determinar la naturaleza de los picos involucrados de fotoluminiscencia.

## CAPITULO V. RESULTADOS Y ANALISIS.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de difracción de RX, Microscopía de Fuerza Atómica, absorción UV/Vis y Fotoluminiscencia en función de temperatura y de la intensidad del láser ( $I_{láser}$ ), para cada una de las películas semiconductoras de  $CdTe$ .

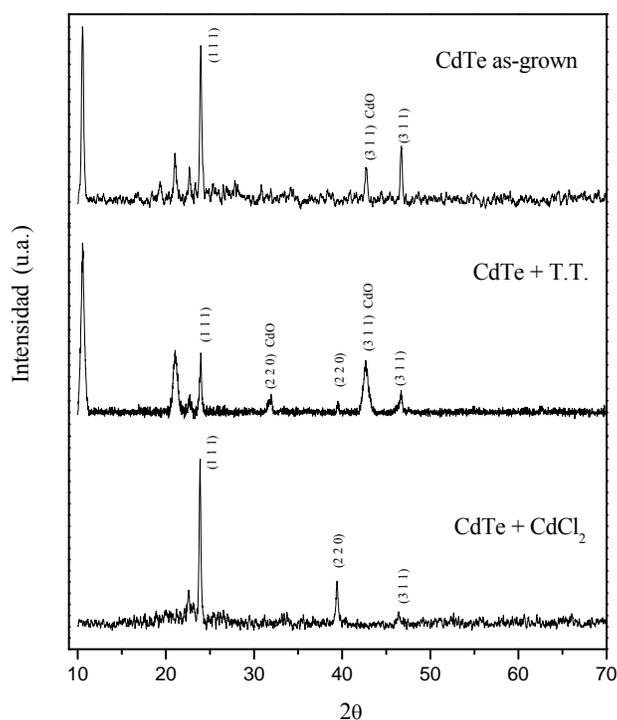
### V.1. Patrones de difracción de Rayos X.

Se obtuvieron dos conjuntos de películas semiconductoras de  $CdTe$  en dos procesos diferentes, un conjunto crecido a  $23\text{ }^{\circ}C$  y otro  $300\text{ }^{\circ}C$ , cada uno de los cuales se divide en tres muestras con las siguientes especificaciones:

1. Conjunto  $CdTe-1$  crecido a  $23\text{ }^{\circ}C$ .
  - a)  $CdTe-1$  *as-grown*: tal como fue crecida.
  - b)  $CdTe-1+T.T.$ : con tratamiento térmico ( $T.T.$ ) a  $400\text{ }^{\circ}C$  durante 30 minutos.
  - c)  $CdTe-1+CdCl_2$ : rociada con  $CdCl_2$  y tratamiento térmico ( $T.T. +CdCl_2$ ) a  $400\text{ }^{\circ}C$  por 30 minutos.
  
2. Conjunto  $CdTe-2$  crecido a  $300\text{ }^{\circ}C$ 
  - a)  $CdTe-2$  *as-grown*: tal como fue crecida.
  - b)  $CdTe-2+T.T.$ : con tratamiento térmico ( $T.T.$ ) a  $400\text{ }^{\circ}C$  durante 30 minutos.
  - c)  $CdTe-2+CdCl_2$ : rociada con  $CdCl_2$  y tratamiento térmico ( $T.T. +CdCl_2$ ) a  $400\text{ }^{\circ}C$  por 30 minutos.

#### V.1.1. Conjunto de películas $CdTe-1$ ( $T_d = 23\text{ }^{\circ}C$ ).

La figura *V.1.1* presenta los correspondientes patrones de difracción de RX para el conjunto de muestras  $CdTe-1$ , utilizando la línea  $K_{\alpha}$  del cobre con longitud de onda  $\lambda = 1.54\text{ \AA}$ , mientras que en las tablas *V.1* se enlistan los picos de difracción con sus respectivos planos y la correspondiente distancia interplanar de ellos.



**Figura V.1.1.** Patrones de difracción de *RX* del conjunto *CdTe-1* crecido a  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Se puede observar en cada uno de los difractogramas la presencia de picos de difracción de gran intensidad. En particular, en cada uno de los espectros se distingue la existencia de un pico localizado en  $2\theta = 23.92$  y un pico en  $2\theta = 47.28$ , correspondientes a los planos con índices de Miller  $(111)$  y  $(311)$ , respectivamente. Estos picos de difracción corresponden a la fase cúbica del *CdTe*. Por otro lado, el pico centrado en  $2\theta = 39.40$  correspondiente al plano  $(220)$  de la fase cubica del *CdTe*, aparece tanto en la muestra *CdTe-1+T.T.* como en la *CdTe-1+CdCl<sub>2</sub>*, mientras que no se observa en el espectro de la muestra *as-grown*.

En los difractogramas de las muestras *as-grown* y *T.T.* se observa la presencia de picos pertenecientes a la estructura de algún otro compuesto: un pico centrado en  $2\theta = 42.60$  (en ambas muestras), el cual es atribuido a la presencia de óxido de cadmio (*CdO*) con orientación en los planos  $(311)$  de este compuesto. Existen otros dos picos adjuntos en el patrón de difracción centrados en  $2\theta = 10.54$ ,  $21$  y  $22.70$  para los cuales no fue posible realizar una asignación. Estos picos de interferencia no están considerados en las estructuras de *RX* para las fases simples del *CdTe* conocidas y son conocidos como estructuras satélites. Algunos autores han descartado que estas estructuras se originen debido a la presencia de cristales puros de cadmio o telurio dentro de la películas [4], así mismo descartan la presencia de óxidos como posible causa, por lo que la asignación de estas estructuras a algún compuesto resulta difícil.

**Tabla V.1.1.** Picos de difracción para las muestras *as-grown* y *T.T* del conjunto *CdTe-1*.

a) Muestra *CdTe-1 as-grown*.

$2\theta (^{\circ})$	$\theta (^{\circ})$	$d (\text{Å})$	Plano $(h,k,l)$
23.96	11.98	3.70	(111) Cúbica
42.74	21.37	2.10	(311) CdO
46.68	23.34	1.92	(311) Cúbica

b) Muestra *CdTe-1+T.T*.

$2\theta (^{\circ})$	$\theta (^{\circ})$	$d (\text{Å})$	Plano $(h,k,l)$
23.96	11.98	3.70	(111) Cúbica
31.94	15.99	2.75	(220) CdO
39.52	19.76	2.28	(220) Cúbica
42.68	21.34	2.10	(311) CdO
46.66	23.33	1.93	(311) Cúbica

Considerando el patrón de difracción de la película *CdTe-1+CdCl<sub>2</sub>*, podemos decir que no existe otro compuesto presente, la fase cristalina es la cúbica (esto para las tres muestras) sin evidencia aparente de la fase hexagonal del *CdTe* y que la orientación preferencial es el plano (111). Esto es consecuencia directa del pos-tratamiento térmico con *CdCl<sub>2</sub>* que reordena la red cristalina a la orientación preferencial (111). Los picos de difracción de la muestra se enlistan en la tabla V.1.2, incluyendo sus respectivos planos y la distancia interplanar.

**Tabla V.1.2.** Picos de difracción para la muestra *CdTe-1+CdCl<sub>2</sub>*.

$2\theta (^{\circ})$	$\theta (^{\circ})$	$d (\text{Å})$	Plano $(h,k,l)$
23.88	11.94	3.70	(111) Cúbica
39.42	19.71	2.28	(220) Cúbica
46.46	23.23	1.93	(311) Cúbica

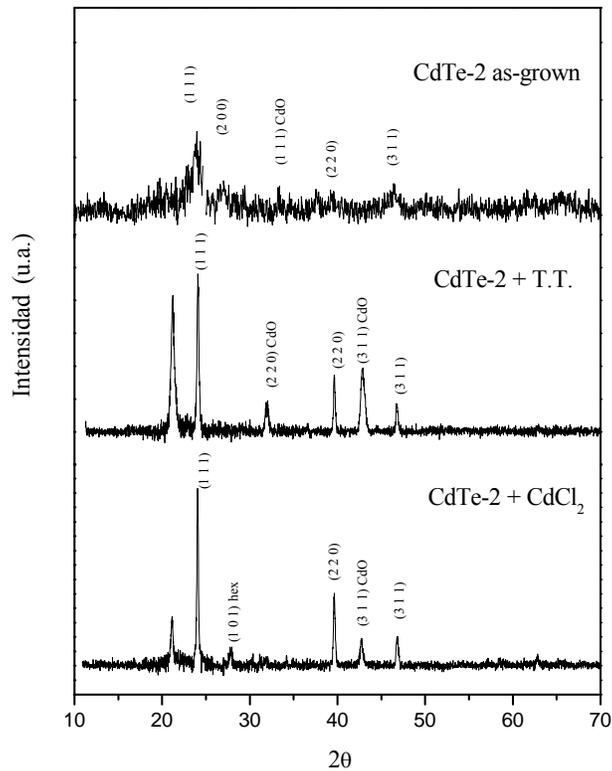
La tabla V.1.3 contiene los picos asociados a estructuras satélites presentes en las muestras *CdTe-1 as-grown* y *CdTe-1+T.T* [4], mientras que la muestra *CdTe-1+CdCl<sub>2</sub>* no presenta estas características.

**Tabla V.1.3** Picos de difracción de las estructuras satélite para la muestra *CdTe-1 as-grown* y *CdTe-1+T.T*.

Muestra	<i>CdTe-1 as-grown</i> $2\theta (^{\circ})$	<i>CdTe-1 + T.T.</i> $2\theta (^{\circ})$
	10.52	10.60
	21.02	21.00
	22.66	22.74

### V.1.2. Conjunto de películas *CdTe-2* ( $T_d = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ).

La figura V.1.2 muestra los correspondientes patrones de difracción de *RX* de las muestras de *CdTe* crecidas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (conjunto *CdTe-2*), utilizando la línea  $K_\alpha$  del cobre en la configuración  $2\theta$ .



**Figura V.1.2.** Patrones de difracción de *RX* del conjunto *CdTe-2* (crecido a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ )

En este caso la intensidad en el patrón difracción de *RX* para la muestra *CdTe-2 as-grown* es muy pequeña comparado con el ruido de fondo y con los espectros correspondientes a las muestras *CdTe-2+T.T.*

La estructura cristalina preferencial es la cúbica en las tres muestras, pero en este caso aparece un pico de baja intensidad centrado en  $2\theta = 27.76$  del espectro correspondiente a la muestra *CdTe-2+ CdCl<sub>2</sub>* que coincide con el pico de difracción de los planos (101) de la fase hexagonal del *CdTe*.

Al igual que en los espectros de difracción del conjunto *CdTe-1*, en los espectros de las muestras *CdTe-2* aparecen estructuras atribuidas a la presencia de *CdO* (picos centrados en  $2\theta = 32.12$ ,  $33.38$  y  $42.8$ ). Existe un pico de alta intensidad centrado en  $2\theta = 21.14$ , comparable con la del plano (111) del *CdTe*, que aparece en las muestras *CdTe-2+T.T.* y *CdTe-2+ CdCl<sub>2</sub>* a los que no fue posible hacer una asignación.

El efecto del cambio en la temperatura de depósito se ve reflejado en una disminución de las estructuras satélite. En particular el pico centrado en  $\sim 2\theta = 10.5$  que aparece en los espectros de las muestras *CdTe-1 as-grown* y *CdTe-1+T.T.*, no aparece en ninguno de los espectros de las muestras *CdTe-2*. El aumento de la temperatura y los tratamientos térmicos hechos a la película *CdTe-2+ CdCl<sub>2</sub>*, permitieron que una porción del material depositado, cuya concentración no se calcula, cristalizara en la fase hexagonal del *CdTe*.

En las Tablas *V.1.4*, *V.1.5* y *V.1.6* se enlistan los picos de difracción con sus respectivos planos y distancias interplanares del conjunto de muestras *CdTe-2*.

**Tabla V.1.4.** Picos de difracción de la muestra *CdTe-2 as-grown*.

$2\theta (^{\circ})$	$\theta (^{\circ})$	$d (\text{Å})$	Plano (h,k,l)
23.96	11.53	3.71	(1 1 1) Cúbica
27	13.5	3.29	(2 0 0) Cúbica
39.22	18.51	2.75	(2 2 0) Cúbica
33.38	16.64	2.67	(1 1 1) CdO
46.52	23.26	1.92	(3 1 1) Cúbica

**Tabla V.1.5.** Picos de difracción de la muestra *CdTe-2+T.T.*

$2\theta (^{\circ})$	$\theta (^{\circ})$	$d (\text{Å})$	Plano (h,k,l)
24.14	22.7	3.71	(1 1 1) Cúbica
39.62	19.81	2.28	(2 2 0) Cúbica
42.8	21.4	2.1	(3 1 1) CdO
46.74	43.37	1.9	(3 1 1) Cúbica

**Tabla V.1.6.** Picos de difracción de la muestra *CdTe-2+CdCl<sub>2</sub>*.

$2\theta (^{\circ})$	$\theta (^{\circ})$	$d (\text{Å})$	Plano (h,k,l)
24.04	13.5	3.29	(2 0 0) Cúbica
39.22	18.51	2.75	(2 2 0) Cúbica
33.38	16.64	2.67	(1 1 1) CdO
46.52	23.26	1.92	(3 1 1) Cúbica

## V.2. Superficie. Imágenes por Microscopio de Fuerza Atómica.

La morfología de las películas delgadas semiconductoras es de gran interés en el estudio de sus propiedades. Permite observar el grado de homogeneidad y la diversidad de tamaños de los cristales depositados.

En esta sección se presentan las imágenes obtenidas por medio del Microscopio de Fuerza Atómica de las superficies de las películas de *CdTe*. El efecto del incremento de la temperatura de crecimiento así como el tratamiento térmico y con *CdCl<sub>2</sub>* se observa claramente en la morfología de la superficie de las muestras.

### V.2.1. Conjunto *CdTe-1* ( $T_d = 23^\circ C$ ).

#### Muestra *CdTe-1 as-grown*.

La figura V.2.1 muestra la superficie de la película *CdTe-1 as-grown*, en una escala de  $5 \times 5 \mu m$  y otra en  $25 \times 25 \mu m$ . Se observa una superficie rugosa, la distribución de los granos de diferentes tamaños es la misma en cualquier dirección. Los granos que se observan son de forma irregular y variada, y su tamaño varía entre los  $70$  y los  $500 nm$  con un promedio de  $200 nm$ . Los granos de mayor tamaño ( $\sim 1 \mu m$ ) en la figura de la escala  $25 \times 25 \mu m$  podrían ser cúmulos de blanco desprendidos sin cambiar de fase sólida durante la ablación. Esta película presenta una rugosidad *RMS* (Root Mean Square) de  $19 nm$ .

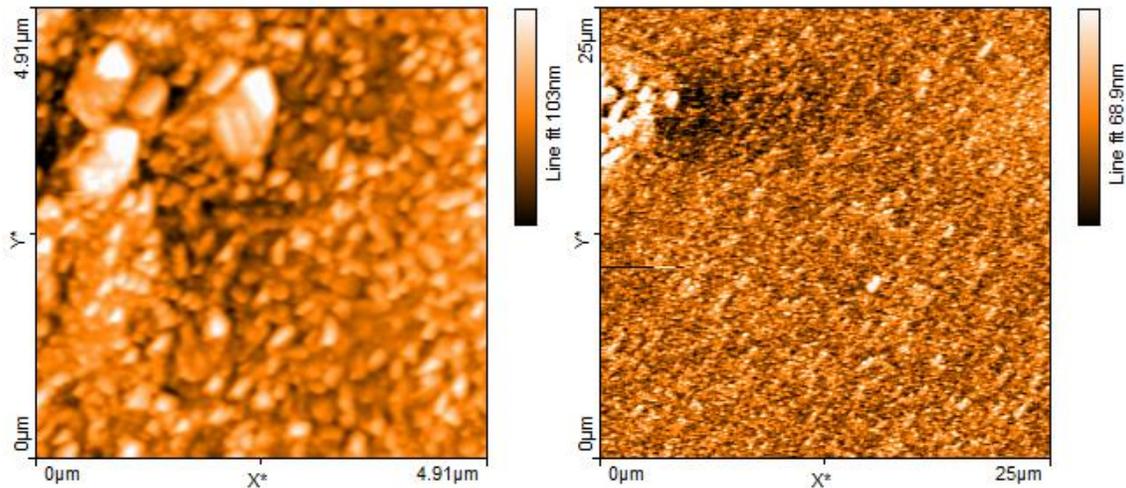


Figura V.2.1. Imágenes por AFM de la muestra *CdTe-1 as-grown*.

### Muestra *CdTe-1 + T.T.*

La figura V.2.2 muestra la imagen de la superficie de la muestra tratada térmicamente. La superficie se constituye por granos homogéneamente distribuidos como consecuencia de la recristalización debida al tratamiento térmico. El tamaño promedio de los granos aumenta a  $\sim 300 \text{ nm}$  con una forma ligeramente esférica formándose una capa más uniforme como se muestra en la figura V.2.2. La rugosidad disminuyó en un orden de magnitud pasando de  $RMS = 19.2 \text{ nm}$  a  $RMS = 3 \text{ nm}$  lo que es reflejado en un “alisamiento” de la superficie.

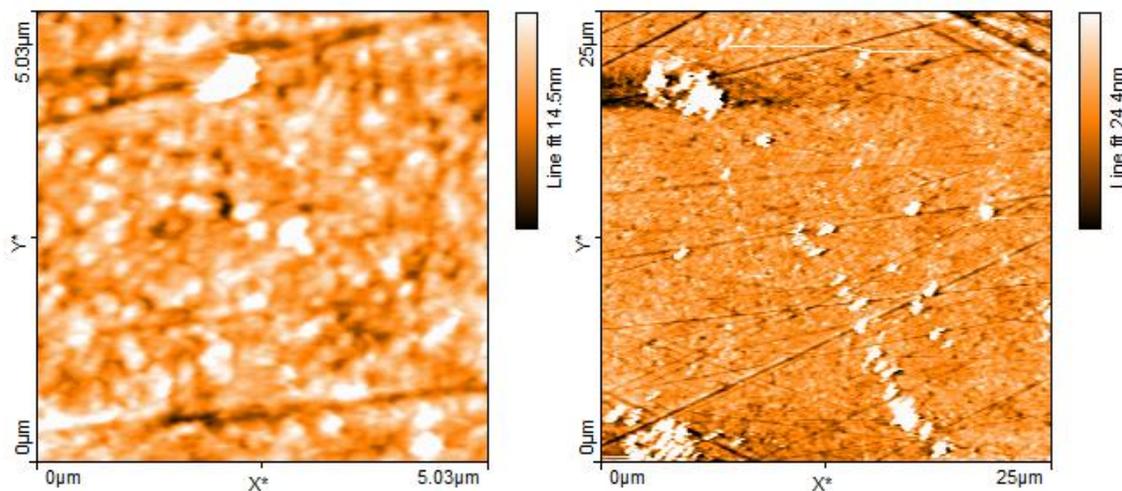


Figura V.2.2. Imágenes por AFM de la muestra *CdTe-1 + T.T.*

### Muestra *CdTe-1 + CdCl<sub>2</sub>*

La superficie de la película *CdTe-1 + CdCl<sub>2</sub>* es claramente más homogénea (ver figura V.2.3), comparada con las muestras *as-grown* y *T.T.* El tratamiento térmico permite la evaporación del cloro y la recristalización. La figura V.2.3 correspondiente a la escala  $25 \times 25 \mu\text{m}$  presenta granos de diversos tamaños distribuidos homogéneamente, mientras que en la figura correspondiente a la escala  $5 \times 5 \mu\text{m}$  se observan partículas grandes de forma irregular de tamaño  $\sim 250 \text{ nm}$  y partículas mucho más pequeñas, apenas visibles en la imagen. En esta ocasión la rugosidad de la película es similar a la de la película *CdTe-1 + T.T.*,  $RMS = 6 \text{ nm}$ .

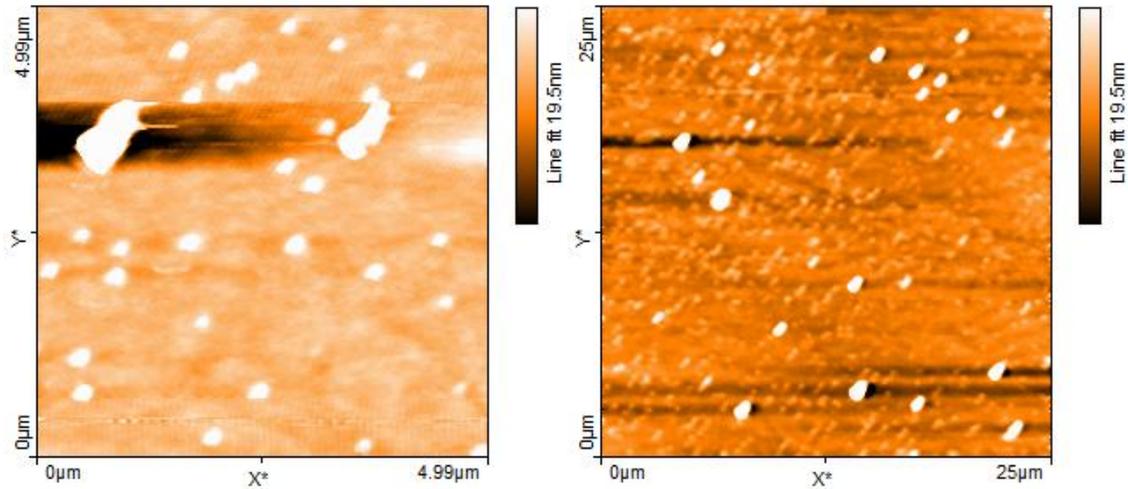


Figura V.2.3. Imágenes por AFM de la muestra  $CdTe-1 + CdCl_2$ .

## V.2.2. Conjunto $CdTe-2$ ( $T_d = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ).

### Muestra $CdTe-2$ as-grown

La figura V.2.4 muestra la superficie de la película  $CdTe-2$  as-grown. En comparación con la muestra  $CdTe-1$  as-grown, la muestra  $CdTe-2$  as-grown no presenta la distribución de granos de variados tamaños. El efecto de que las muestras fueran crecidas sobre el sustrato a una mayor temperatura, provoca que el material solidifique más rápidamente provocando esfuerzos (de tensión y compresión) en la superficie que se ve reflejado en la cuarteadura de la película. Sin embargo, ésta presenta una superficie plana y homogénea con algunas partículas de gran tamaño. La rugosidad  $RMS$  para esta película tiene un valor de  $6\text{ nm}$ .

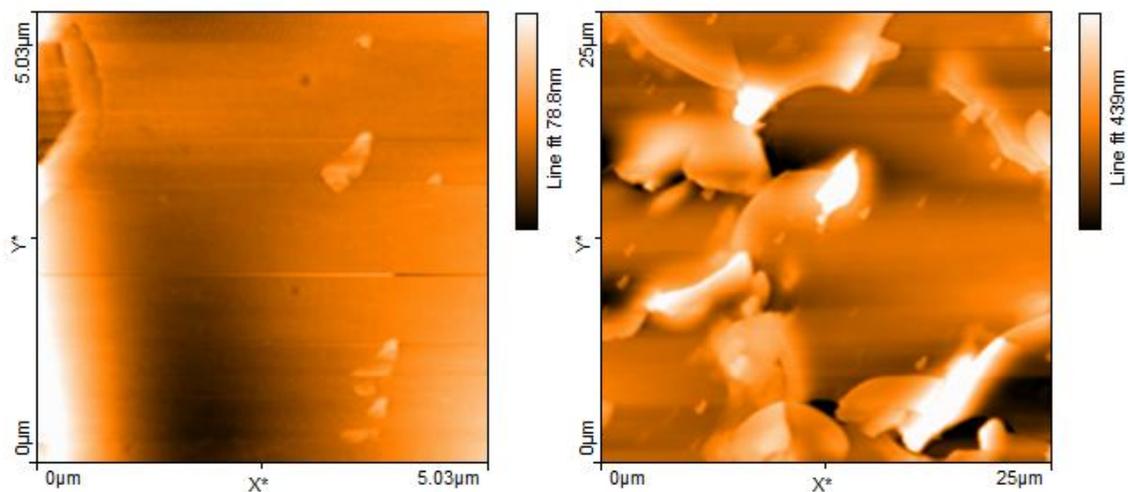


Figura V.2.4. Imágenes por AFM de la muestra  $CdTe-2$  as-grown.

### Muestra *CdTe-2 + T.T.*

Los cristales vistos en la muestra *as-grown* se fundieron como consecuencia del tratamiento térmico dejando una superficie homogénea que presenta algunos cristales del material que no se fundieron. La figura V.2.5 muestra una parte de la superficie, observándose partículas con tamaños que varían entre  $250\text{ nm}$  y  $1\mu\text{m}$ . En comparación con la muestra *T.T.* crecida a temperatura ambiente, el tamaño de los granos es mayor como consecuencia de una cristalización más lenta durante el depósito. La rugosidad estimada en una región de barrido es de  $15\text{ nm}$ .

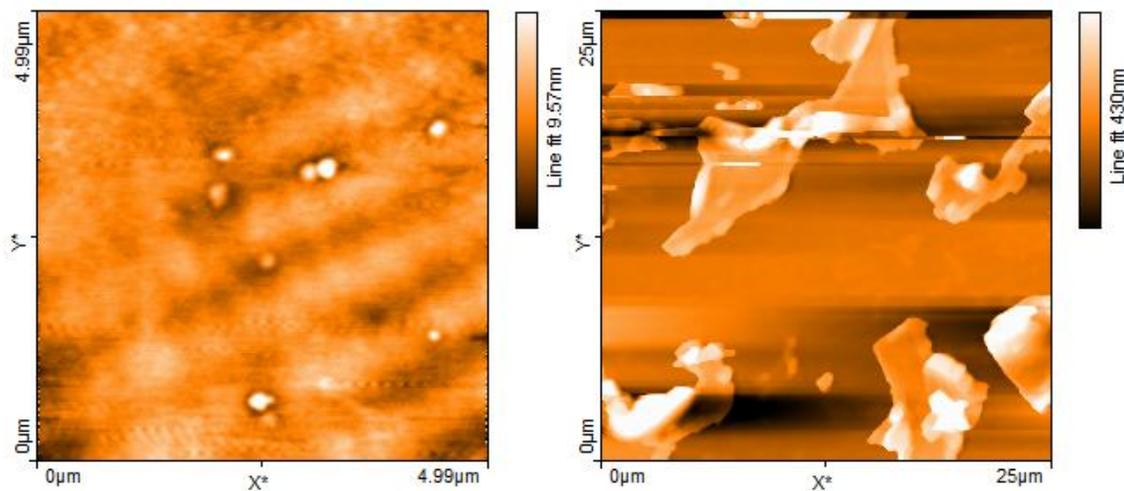
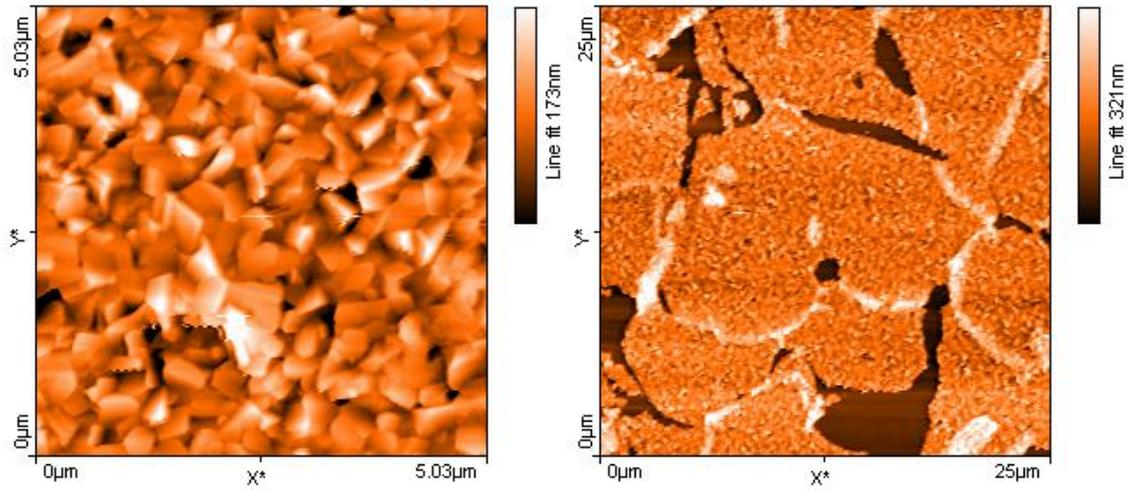


Figura V.2.5. Imágenes por AFM de la muestra *CdTe-2 + T.T.*

### Muestra *CdTe-2 + CdCl<sub>2</sub>*.

Se observa una superficie con pequeñas deformidades que están unidas en una sola capa que presenta pequeñas grietas. Las deformidades observadas son consecuencia del tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$ . Comparándola con la muestra equivalente del conjunto crecido a  $23\text{ }^\circ\text{C}$ , la variación de los tamaños de los granos es menor alrededor de  $50$  a  $400\text{ nm}$ , con formas irregulares y bordes bien definidos.



**Figura V.2.6.** Imagen por AFM de la muestra  $CdTe-2 + CdCl_2$ .

### V.3. Espectros de Transmisión-Absorción UV/Vis.

Uno de los aspectos más importantes en la caracterización de un semiconductor es la magnitud de la banda prohibida de energía  $E_g$  (Energy Band-Gap). Existen diversos métodos para determinar este parámetro, los más claros e inmediatos consisten en medir el espectro de transmisión/absorción óptica de la muestra. Dependiendo de las características de este espectro se aplican diferentes metodologías para el cálculo de  $E_g$ . Además del valor de  $E_g$ , es posible calcular otros parámetros ópticos como son el coeficiente de absorción y el índice de refracción entre otros. Una característica fundamental en los espectros de transmisión/absorción es la presencia o ausencia total de una serie de máximos y mínimos relacionados con un fenómeno de interferencia en la muestra en la región de baja energía. Cuando el espectro presenta la estructura de interferencia es posible aplicar la metodología desarrollada por Swanepoel et al. [5], aplicada a varios tipos de películas semiconductoras [6], de donde es posible obtener el espesor de las películas a partir del patrón de interferencia. Sin embargo, en ausencia de la interferencia el algoritmo no es aplicable. Utilizando la metodología expuesta en la sección III.2.3 desarrollada por Essick et al. [3], es posible calcular el valor de  $E_g$  a partir del cálculo del coeficiente de absorción  $\alpha$ .

#### V.3.1. Espectros de Transmisión del conjunto *CdTe-1* ( $T_d = 23\text{ }^\circ\text{C}$ ).

En la figura V.3.1 se presentan los espectros de transmisión correspondientes a las muestras del conjunto *CdTe-1*, el cual fue crecido a  $23\text{ }^\circ\text{C}$ . El rango presentado corresponde a la región visible del espectro electromagnético.

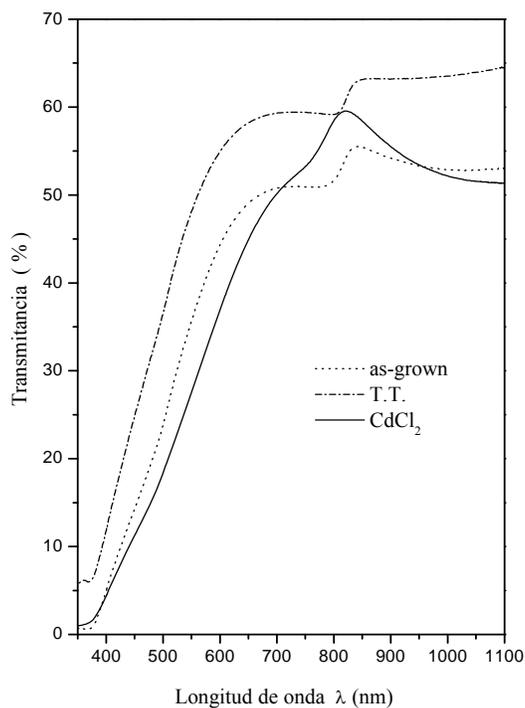


Figura V.3.1. Espectros de transmisión óptica UV/Vis del conjunto de películas *CdTe-1*.

Los espectros de transmisión presentan características generales y son prácticamente las mismas para las tres muestras: una región de baja absorción ( $\alpha \rightarrow 0$ ) en la parte de baja energía ( $\lambda > 720 \text{ nm}$ ), la región del canto de absorción en donde  $\alpha$  varía considerablemente (mas de 50%) y donde la energía  $h\nu$  del fotón incidente es igual o mayor que  $E_g$ , por lo que la absorción es máxima.

La ecuación III.5 relaciona el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) con la magnitud de la banda prohibida  $E_g$ :

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

ecuación que corresponde a transiciones electrónicas directas permitidas; teniendo en cuenta que el *CdTe* es un semiconductor de banda prohibida directa, es posible calcular el valor de  $\alpha$  de los datos en la región de máxima absorción a partir de la ecuación III.7 de la metodología de Essick et al. [3]:

$$\alpha = -d^{-1} \ln \frac{\{(1-R)^4 + 4T^2R^2\}^{1/2} - (1-R)^2}{2TR^2}$$

siendo  $d$  el espesor de la muestra, valores que fueron determinados de un promedio de mediciones hechas con un perfilómetro Dektak II. Para estas muestras los espesores tienen los siguientes valores: *CdTe-1 as-grown*: 90 nm, *CdTe-1 + T.T.*: 88 nm y *CdTe-1 + CdCl<sub>2</sub>*: 87 nm.

El cálculo de  $\alpha$  a partir de la ecuación III.7 presenta la complicación de extrapolar la parte lineal que aparecerá en la representación  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$ , por lo que aplicar esta metodología en este caso no es conveniente.

Debido a estas características del espectro de absorción, el cálculo de la banda prohibida  $E_g$  se realiza de manera más conveniente a partir del análisis de la densidad óptica (*O.D.*) dada por la siguiente ecuación (Potter-Simmons et al. [9]):

$$O.D. = -\log_{10}(T) = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (V.1)$$

donde  $T$  es la transmitancia.

Para considerar la densidad óptica en el cálculo de  $E_g$ , se considera que el canto de absorción del espectro de transmisión puede separarse en dos partes: a) una con curvatura positiva (pendiente creciente) y otra b) con curvatura negativa (pendiente decreciente), cada una de las cuales es descrita por ecuaciones diferentes:

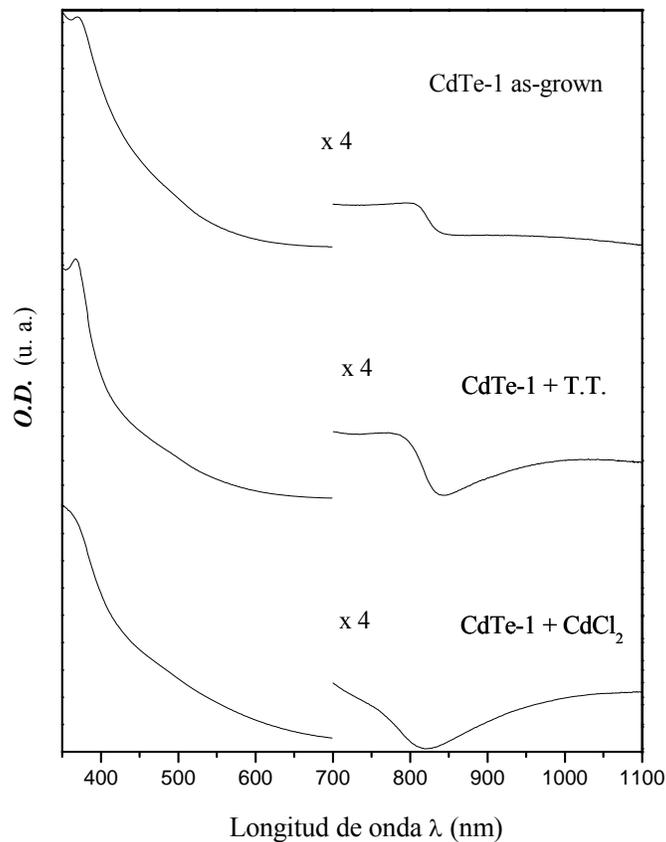
$$a) \quad \alpha = \alpha_0 e^{\frac{b(h\nu - h\nu_0)}{k_B T}} \quad (V.2)$$

la cual se obtiene a partir de la regla de Urbach [7], en donde  $b$  es un parámetro adimensional y  $T$  es la temperatura.

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

para la absorción por arriba de la banda prohibida (transiciones banda-banda) [8], siendo  $E_b$  la energía la energía más baja de enlace del excitón. De esta manera, la magnitud de la banda prohibida, la cual representa el inicio de la absorción banda-banda, es aquella a la cual la curva de absorción cambia de pendiente positiva a pendiente negativa (puntos de inflexión), o equivalentemente la energía a la cual la razón de cambio es máxima.

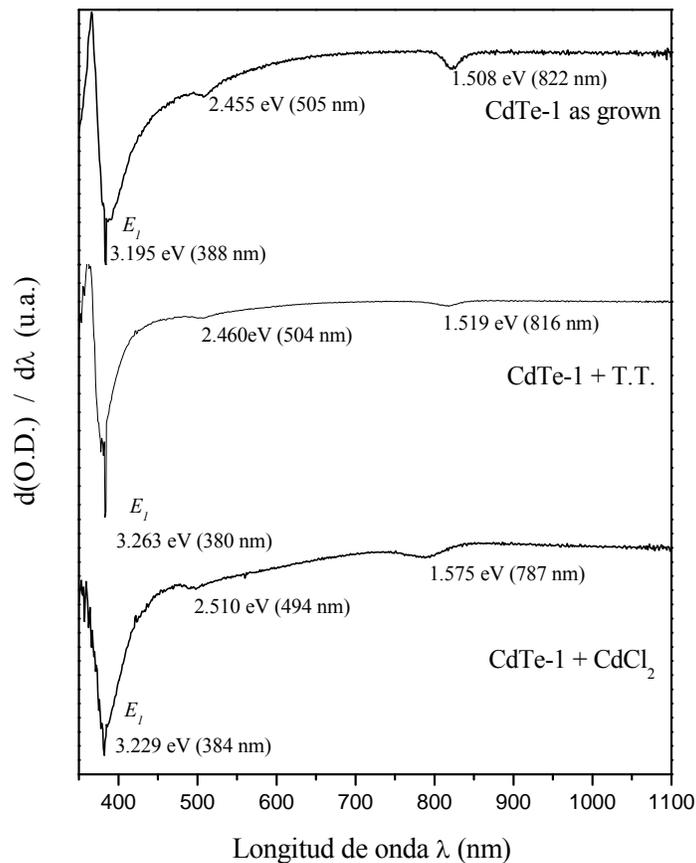
La densidad óptica en función de la longitud de onda para el conjunto *CdTe-1* se presenta en la figura V.3.2.



**Figura V.3.2.** Densidad óptica (*O.D.*) para las películas *CdTe-1*.

La figura V.3.3 muestra la primera derivada de *O.D.* en función de la longitud de onda. De esta forma, la magnitud de la banda prohibida es la energía a la cual la razón de cambio de

la absorción es máxima, de tal forma que el mínimo en la grafica de  $d(O.D)/d\lambda$  vs.  $\lambda$  corresponde al valor de  $E_g$ .



**Figura V.3.3.** Primera derivada de la densidad óptica  $O.D.$  vs  $\lambda$ , para el conjunto  $CdTe-1$ .

En la misma figura *V.3.3* se observan, para cada espectro, tres puntos mínimos correspondientes a tres puntos de inflexión en la grafica de  $O.D.$  vs.  $\lambda$ . El mínimo en la región de baja energía aproximadamente en  $1.5 eV$  corresponde al valor de  $E_g$  del monocristal de  $CdTe$  comúnmente reportado; mientras que el mínimo en  $3.2 eV$  aproximadamente, es identificado como una transición del  $CdTe$  ocurriendo entre la banda de conducción y el tope de la banda de valencia en el punto de simetría  $L$  de la zona de Brillouin de la zincblenda [9].

Por otro lado, el mínimo en  $\sim 2.4 eV$  en la región de alta energía (mayor absorción en el espectro de transmisión) que se observa en todas las películas, se ha asociado a la presencia de *nanoparticulas (nanocristales)*. Algunos autores, entre los que destacan Potter-Simmons et al. [9] en estudios hechos en películas de  $CdTe$  depositadas por RF Magnetron Sputtering, al igual que Kurth et al. [10], Lee-Ma et al. [11] y Filonovich et al. [12] en

películas sintetizadas por reacción química coloidal, han reportado cristales de algunos cuantos nanómetros a los cuales se les asocia el aumento de  $E_g$  conforme el tamaño del

*nanocrystal* disminuye (régimen del confinamiento cuántico), lo que hace suponer que los mínimos en  $\sim 2.4 \text{ eV}$  que aparecen en las gráficas de la primera derivada de  $O.D.$  corresponden al ancho de banda prohibida asociado a *nanocristales*. Aunque no hay reportes en la literatura del por qué de la formación de los *nanocristales*, existe la evidencia de que se forman en películas procesadas por métodos de baja (reacción química) y alta energía (Magnatron Sputtering y Ablación Láser).

Se han propuesto otros mecanismos como el origen del aumento del ancho de banda prohibida y la reducción del tamaño de los cristales. Entre los más mencionados está la presencia de oxígeno ( $O$ ) que actúa en el  $CdTe$  como una impureza aceptora facilitando la formación del semiconductor tipo **p**, pero hasta el momento concentraciones de oxígeno del 10% han dado un incremento a  $\sim 2.1 \text{ eV}$  en  $E_g$  y un tamaño de  $\sim 12 \text{ nm}$  del cristal de acuerdo con los estudios realizados por Picos-Vega et al. [13]. Debido a que el crecimiento de las películas fue hecho en una cámara al alto vacío, las concentraciones posibles de oxígeno deberían ser muy pequeñas como para ser la causa del incremento en el valor de  $E_g$ . Considerando que en las gráficas de  $d(O.D)/d\lambda$  vs.  $\lambda$  el siguiente mínimo se encuentra en  $\sim 2.4 \text{ eV}$ , la presencia de oxígeno queda descartada en nuestro caso, ya que se tiene una diferencia de  $300 \text{ meV}$ .

Es posible estimar el tamaño de los *nanocristales* a partir de las posiciones de los mínimos que aparecen en la primera derivada de la densidad óptica a partir de la siguiente relación [14]:

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e R^2} \quad (\text{V.4})$$

donde  $\Delta E$  es la diferencia entre la energía debida al confinamiento del electrón y el ancho de banda prohibida del cristal normal de  $CdTe$  ( $1.50 \text{ eV}$  en la mayoría de las referencias). Aquí  $m_e$  es la masa efectiva del excitón (par electrón-hueco) en el  $CdTe$  ( $0.08 m_o$  la masa del electrón) y  $R$  es el radio promedio del cristal suponiéndolo con una simetría esférica.

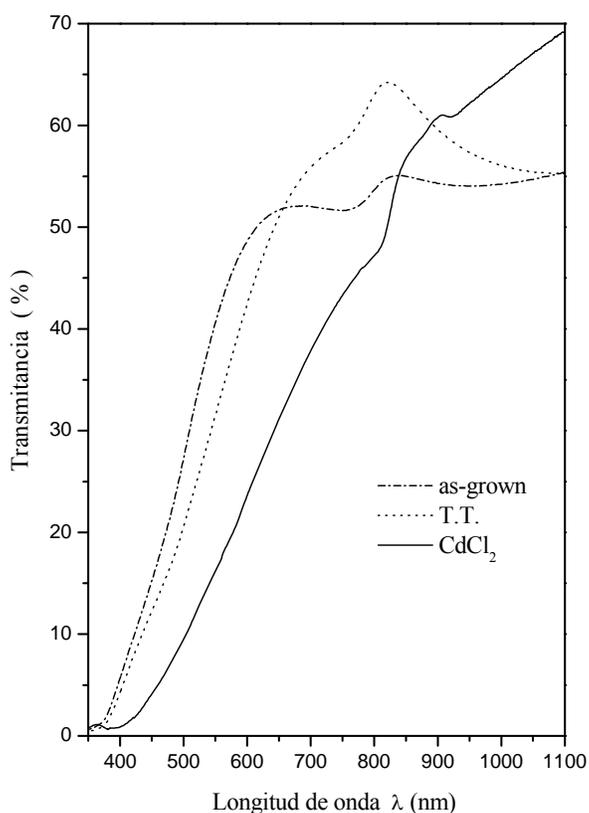
En base al análisis hecho por el método de la densidad óptica ( $O.D.$ ) es posible observar claramente las principales transiciones electrónicas presentes, cuyas longitudes de onda asociadas a las transiciones corresponden a los mínimos en las gráficas de la primera derivada de  $O.D.$  (figura V.3.3). Los mínimos asociados a las transiciones se enlistan en la tabla V.3.1 en donde también se incluyen los valores del radio  $R$  del cristal, calculado a partir de la ecuación V.4.

**Tabla V.3.1.** Puntos críticos en la primera derivada de  $O.D.$  vs  $\lambda$ , del conjunto  $CdTe-1$ .

Muestra	$E_g$ (eV)	$E$ (eV), $\lambda$ (nm)	$R$ (nm)	$E_1$ (eV)
<i>CdTe-1 as-grown</i>	1.508	2.455 (388)	2.290	3.195
<i>CdTe-1 + T.T.</i>	1.519	2.460 (380)	2.284	3.236
<i>CdTe-1 + CdCl<sub>2</sub></i>	1.575	2.510 (384)	2.223	3.229

### V.3.2. Espectros de Transmisión del conjunto $CdTe-2$ ( $T_d = 300^\circ C$ ).

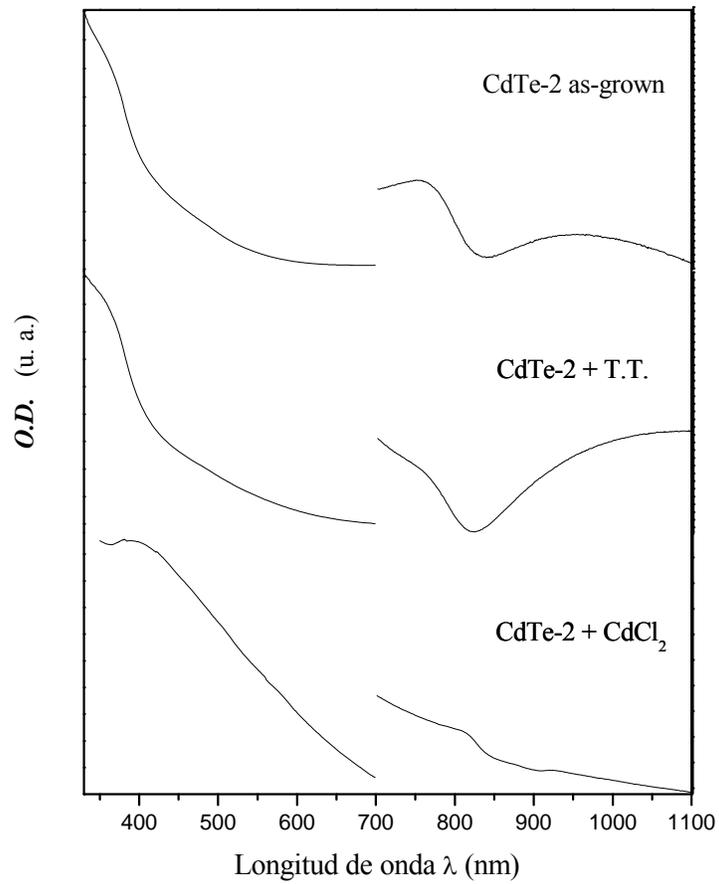
En la figura V.3.4 se presentan los espectros de transmisión correspondientes a las muestras del conjunto  $CdTe-2$ , el cual fue crecido a  $300^\circ C$ .



**Figura V.3.4.** Espectros de transmisión para el conjunto de muestras  $CdTe-2$ .

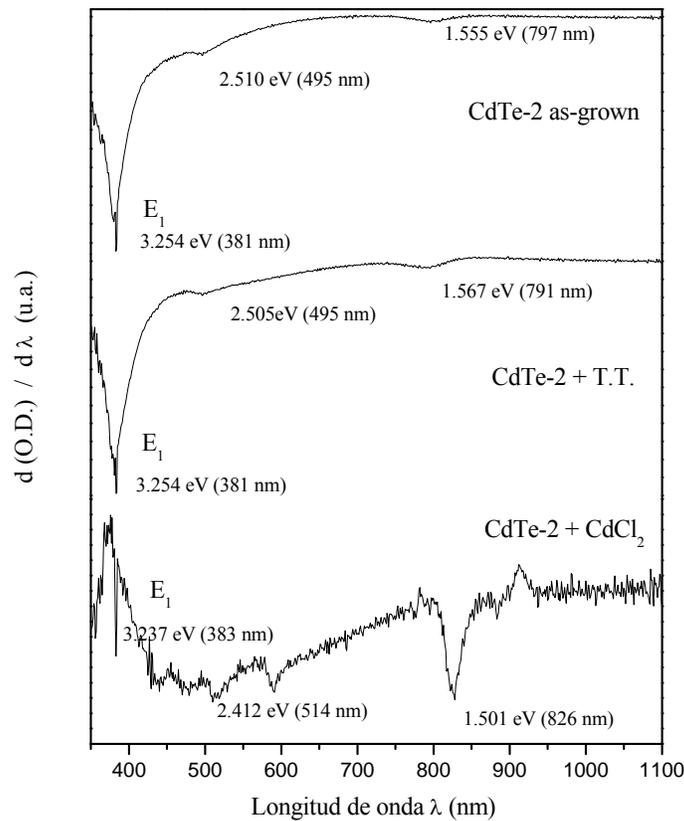
Los espectros de transmisión de las películas de este conjunto tienen las mismas características que las correspondientes al conjunto  $CdTe-1$  y por lo tanto presentan las mismas dificultades en el cálculo de  $E_g$  utilizando la metodología de Essick et al. [3].

El comportamiento de la densidad óptica  $O.D.$  de las películas  $CdTe-2$  es parecido al de las muestras  $CdTe-1$ , como se presenta en la figura V.3.5.



**Figura V.3.5.** Densidad óptica (*O.D.*) para las películas *CdTe-2*.

Calculando la primera derivada de *O. D.*, el comportamiento es muy parecido al presentado por las muestras *CdTe-1*. Las posiciones en donde el cambio de la absorción es máximo tienen valores similares (ver figura *V.3.6*).



**Figura V.3.6.** Primera derivada de la densidad óptica  $O.D.$  vs  $\lambda$ , para el conjunto  $CdTe-2$ .

Particularmente la muestra  $CdTe-2+CdCl_2$  presenta un comportamiento diferente al de las otras películas, observándose diversos mínimos en su gráfica de la primera derivada de  $O.D.$  Es posible que cada uno de estos mínimos corresponda a estructuras *nanocrystalinas* de tamaños diversos, que pone de manifiesto la distribución de tamaños presentes en la película [9]. El valor utilizado para el cálculo del radio del *nanocrystal* corresponde a la muestra  $CdTe-2+CdCl_2$  fue  $2.412 eV$ .

La tabla V.3.2 contiene los puntos de cambio máximo en la absorción correspondientes a los valores de  $E_g$  para el cristal ordinario de  $CdTe$  y del *nanocrystal*, además incluye los radios promedio de estos.

**Tabla V.3.2.** Puntos críticos en la primera derivada de  $O.D.$  vs  $\lambda$ , del conjunto  $CdTe-2$ .

Muestra	$E_g$ (eV)	$E$ (eV), $\lambda$ (nm)	$R$ (nm)	$E_1$ (eV)
<i>CdTe-2 as-grown</i>	1.555	2.510 (495)	2.223	3.254
<i>CdTe-2 + T.T.</i>	1.567	2.505 (496)	2.229	3.254
<i>CdTe-2 + CdCl<sub>2</sub></i>	1.501	2.412 (512)	2.347	3.237

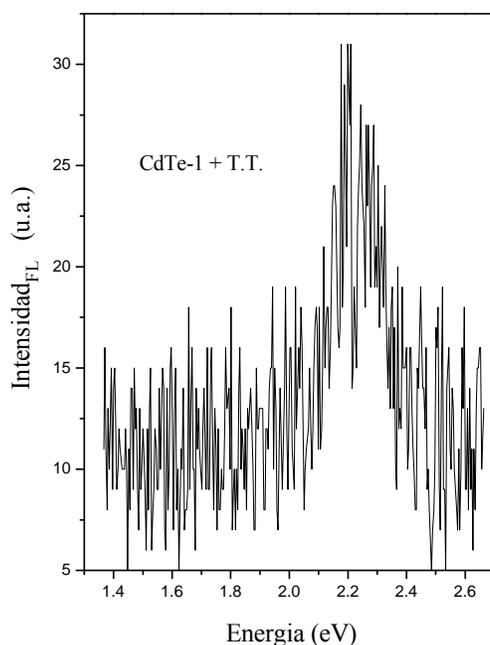
#### V.4. Espectros de Fotoluminiscencia (FL).

Inverso al proceso de absorción de radiación electromagnética por los materiales semiconductores, se presenta la emisión de luz a determinada longitud de onda que, al igual que en el caso de los puntos de máxima absorción en la transmitancia *UV/Vis*, está íntimamente relacionada con la banda prohibida  $E_g$  (ver capítulo *III*) del semiconductor y demás transiciones involucradas. Dicho proceso de emisión de radiación se estudia por medio de la técnica de fotoluminiscencia descrita detalladamente en el capítulo *IV* y cuyo fenómeno básico se consideró en el capítulo *III*.

En la presente sección se muestran los espectros de fotoluminiscencia para ambos conjuntos de muestras. Los espectros fueron obtenidos utilizando como excitación un láser de Argón ( $Ar^+$ ), y también un láser de Helio-Neón ( $He-Ne$ ).

##### V.4.1. Fotoluminiscencia a Temperatura Ambiente.

Comúnmente se ha observado que películas policristalinas de *CdTe* crecidas por cualquier técnica no presentan fotoluminiscencia (emisión de luz) a temperatura ambiente [15], sino solo después de ser sometidas a post-tratamientos, principalmente tratamientos térmicos. Las muestras estudiadas en el presente trabajo no son la excepción. Las muestras denominadas *as-grown* de los dos conjuntos, *CdTe-1* y *CdTe-2*, no presentan emisión luminiscente a temperatura ambiente. Sin embargo, la muestra tratada térmicamente del conjunto crecido a  $23\text{ }^\circ\text{C}$  (*CdTe-1+T.T.*) presenta fotoluminiscencia de muy baja intensidad (comparable con el nivel de ruido) cuyo máximo se encuentra en la posición de  $\sim 2.24\text{ eV}$  tal y como se muestra en la figura *V.4.1*. Contrario a esto, la muestra tratada con  $CdCl_2$  de este mismo conjunto no presentó fotoluminiscencia a temperatura ambiente.

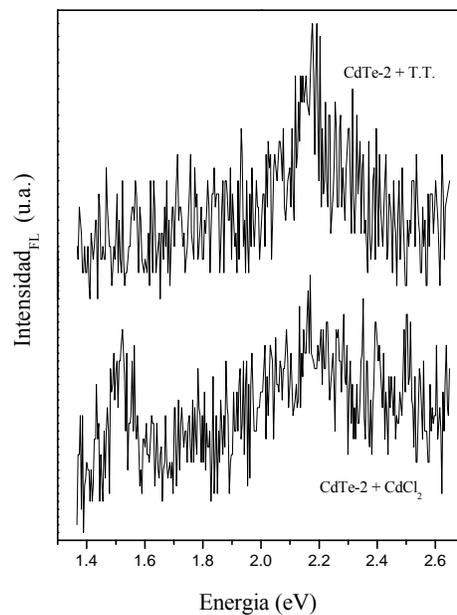


**Figura V.4.1.** Emisión de fotoluminiscencia de la muestra *CdTe-1+T.T.*

El hecho de la presencia de emisión a temperatura ambiente, pone en manifiesto que el tratamiento térmico permite una recristalización, lo cual provoca en general una reducción de los defectos, que en su mayoría corresponden a vacancias de cadmio y átomos de cadmio en posiciones intersticiales.

Una característica importante del espectro de fotoluminiscencia de la muestra *CdTe-1 + T.T* es la presencia de una banda de emisión en la posición de  $\sim 2.24 \text{ eV}$  que se encuentra por encima del valor de  $E_g = 1.49 \text{ eV}$  del *CdTe* comúnmente reportado.

En el caso del conjunto *CdTe-2* crecido a  $300^\circ\text{C}$ , ambas muestras *T.T.* y *CdCl<sub>2</sub>*, presentan fotoluminiscencia a temperatura ambiente (ver figura V.4.2). La intensidad de ambos espectros es pequeña, del orden del nivel de ruido, con la diferencia de que el espectro de la muestra *CdCl<sub>2</sub>* muestra una banda de emisión localizada en  $\sim 1.52 \text{ eV}$ .



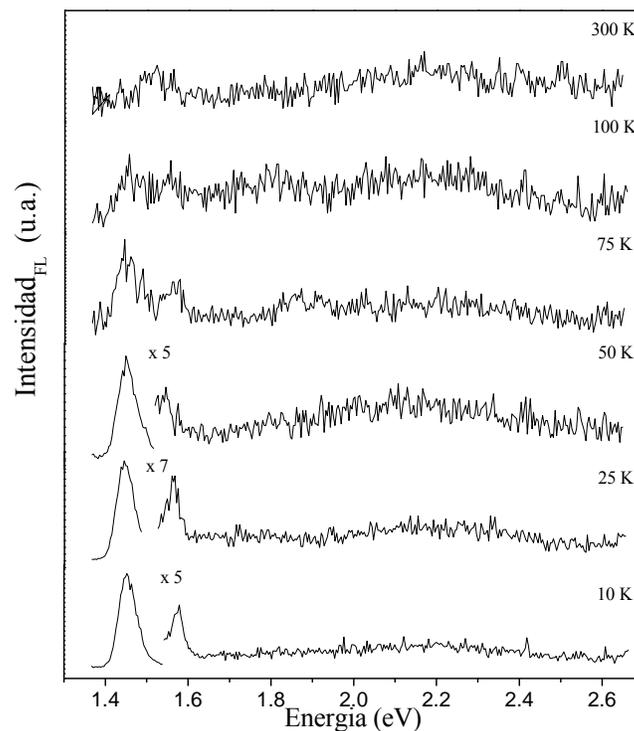
**Figura V.4.2.** Espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente para las muestras *CdTe-2+T.T.* y *CdTe-2+CdCl<sub>2</sub>*.

Filonovich et al. [12] y Ramírez-Bon et al. [16] han reportado el corrimiento del canto de absorción hacia mayor energía conforme el cristal se hace más pequeño; aunado a esto la banda de fotoluminiscencia también sufre el corrimiento. Filonovich [12] reporta la banda de fotoluminiscencia de un *nanocrystal* de  $1.8 \text{ nm}$  centrada en  $\sim 2.14 \text{ eV}$ , por lo que la banda de  $\sim 2.21 \text{ eV}$  que presentan las películas de *CdTe* estudiadas en este trabajo, las asignamos a un *nanocrystal* de tamaño aproximado a  $1.8 \text{ nm}$ , congruente con la suposición hecha en el análisis de los espectros de absorción.

Debido a la presencia de la banda en  $1.52 \text{ eV}$  en el espectro para la muestra *CdTe-2+CdCl<sub>2</sub>*, se realizaron los experimentos de fotoluminiscencia en función de la temperatura de esta muestra con el fin de observar el comportamiento de esta banda y determinar el tipo de transición involucrada.

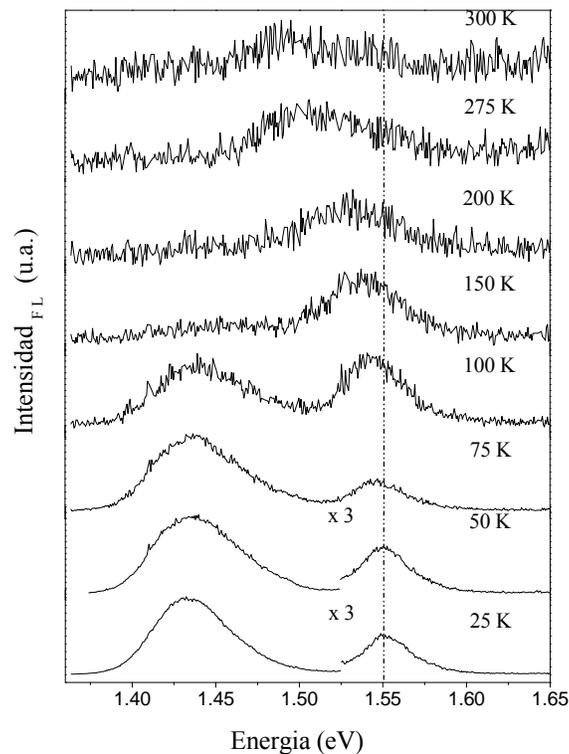
#### V.4.2. Fotoluminiscencia a Temperatura Variable (10 – 300 K). Muestra CdTe-2 + CdCl<sub>2</sub>.

Los experimentos de fotoluminiscencia a temperatura variable solo se hicieron para la muestra CdTe-2+CdCl<sub>2</sub> por el hecho de presentar dos bandas de emisión luminiscente a temperatura ambiente, comportamiento no observado en las otras películas. El objetivo de analizar el comportamiento de emisión luminiscente es asignar la naturaleza de las transiciones electrónicas, para lo cual se realizó una medición utilizando un láser de argón y posteriormente otra usando un laser de He-Ne. El rango de temperatura varió de 10 a 300 K en incrementos de 25 K. En la figura V.4.3 se muestra los espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura excitando con un láser de argón.



**Figura V.4.3.** Fotoluminiscencia en función de la temperatura usando un láser de argón, muestra CdTe-2 + CdCl<sub>2</sub>.

En los espectros se observa una banda de energía muy ancha centrada en  $\sim 2.2$  eV la cual se mantiene en posición constante y sin cambio significativo en la intensidad, la cual hemos relacionado con el ancho de banda del *nanocrystal* (ver sección V.4.1). Existen además, dos bandas de menor energía centradas en  $\sim 1.452$  y  $1.575$  eV que aparecen en los espectros a partir de 75 K y menor temperatura. El comportamiento de estas dos bandas se observa mejor cuando el rango de energías (1.36 – 1.67 eV) y velocidad de barrido son menores. En este caso la fuente de excitación utilizada fue un láser de He-Ne. El comportamiento observado se muestra en la figura V.4.4.

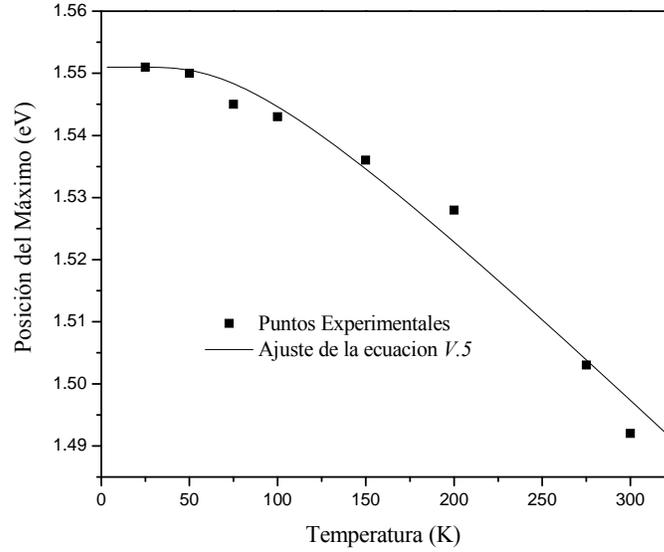


**Figura V.4.4.** Fotoluminiscencia en función de la temperatura, película  $CdTe-2 + CdCl_2$ , utilizando un láser de He – Ne.

En la figura *V.4.4* se observa que la intensidad de fotoluminiscencia del máximo centrado en  $\sim 1.44 \text{ eV}$  aumenta conforme la temperatura disminuye, lo cual es consecuencia directa del incremento de la probabilidad de transición de las diferentes recombinaciones radiativas. Esta banda en  $\sim 1.44 \text{ eV}$  es comúnmente conocida como la “banda de defectos” y se asigna a una transición electrónica del tipo donór-aceptor, siendo el nivel aceptor un centro A tipo  $V_{Cd}^{2-}$ -CdTe (vacancia de cadmio) [17]. Hildebrant et al. [18], asocian esta banda a telurio en posiciones intersticiales, mientras que Cárdenas-García et al. [15], usando *luminiscencia selectiva de pares* (SPL: Selective Pair Luminescence), mostraron que es resultado de la superposición de varias bandas independientes.

El comportamiento de la banda en la parte de “alta energía”, asignada a vacancias de cadmio [15], es bastante peculiar. Se observa una disminución de su intensidad de fotoluminiscencia cuando la temperatura se incrementa, además de presentar un corrimiento desde  $1.551 \text{ eV}$  a  $25 \text{ K}$  hasta  $1.485 \text{ eV}$  en  $300 \text{ K}$ . Conforme la temperatura aumenta ambas bandas comienzan a aproximarse hasta que para temperaturas mayores que  $150 \text{ K}$  se superponen en una misma.

La posición del máximo de la banda de “alta energía”,  $\sim 1.55 \text{ eV}$ , se muestra en la figura *V.4.5* en función de la temperatura, en donde se observa un comportamiento no lineal.



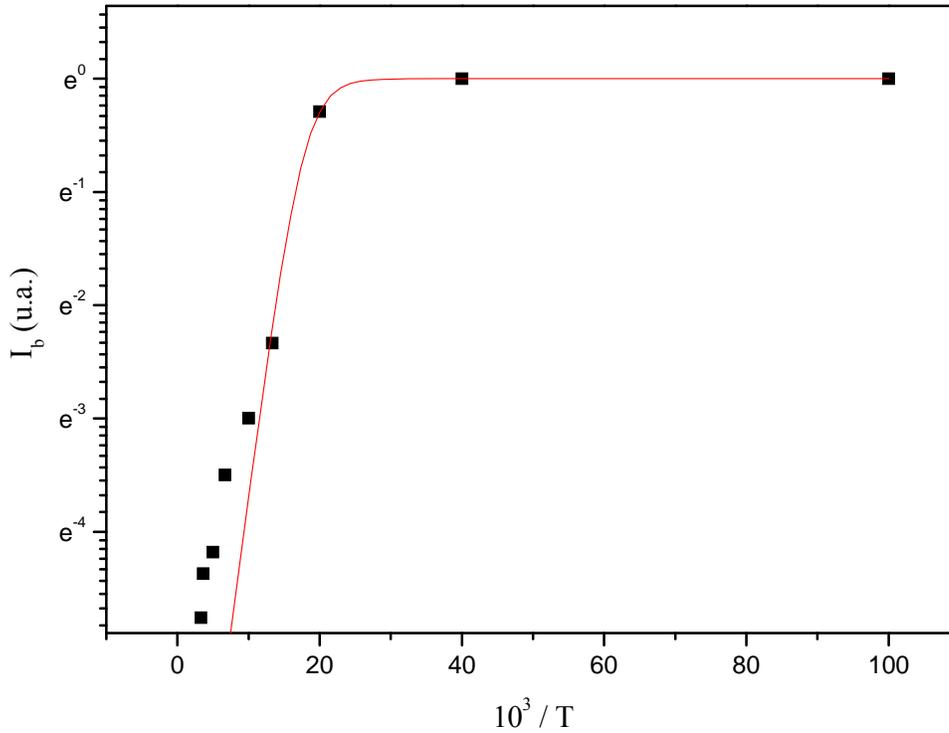
**Figura V.4.5.** Posición del máximo de la banda FL en  $1.551 \text{ eV}$  en función de la temperatura.

Este comportamiento de la posición del máximo de la banda de “alta energía” ( $\sim 1.55 \text{ eV}$  a  $25 \text{ K}$ ) en función de la temperatura ya ha sido observado [19]. Esta dependencia puede analizarse por medio del modelo propuesto por O’Donell et al. [20] de acuerdo a 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 de la transición a  $0 \text{ K}$ ,  $\langle\hbar\omega\rangle = 21.3 \text{ eV}$  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  $\frac{dE_g}{dT} = 2k_B S$ . Ajustando la parte lineal de la grafica V.4.5 se obtiene un valor de  $S = 1.6$ , el cual es del mismo orden al comúnmente reportado:  $2k_B S = -3.404 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$  y  $S = 1.9$  [21].

En relación a la intensidad de la señal de fotoluminiscencia,  $I_{FL}$ , la dependencia de los máximos de la banda de alta energía denotada por  $I_b$  ( $\sim 1.55 \text{ eV}$  a  $25 \text{ K}$ ) respecto a la temperatura se presenta en la figura V.4.6 en una representación tipo Arrhenius.



**Figura V.4.6.** Representación tipo Arrhenius para la intensidad de FL en función de la temperatura.

La intensidad  $I_b$  aumenta conforme  $T$  disminuye y es consecuencia del aumento en la probabilidad de transiciones radiativas debido a un mayor número de estados disponibles. La forma de la grafica *V.4.6* muestra que existen dos procesos térmicamente activados en distintos rangos de temperatura. El modelo de análisis propuesto por Bimberg et al. [22] permite obtener las energías de activación para estos procesos a partir de la ecuación *V.6*:

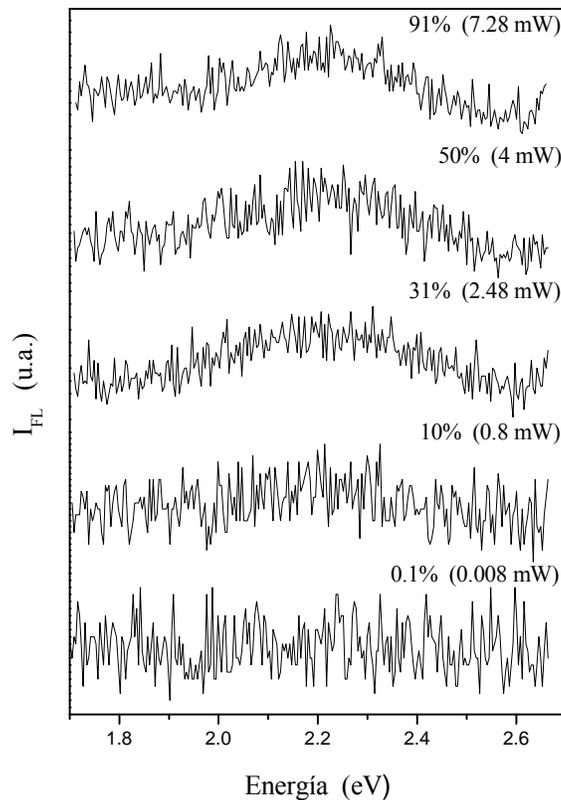
$$\frac{I(T)}{I(0)} = \left[ 1 + C_1 e^{\frac{-\varepsilon_1}{k_B T}} + C_2 e^{\frac{-\varepsilon_2}{k_B T}} \right]^{-1} \quad \text{V.6}$$

donde  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  son la 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 proporciona los valores de  $\varepsilon_1 = 16.55 \text{ meV}$  y  $\varepsilon_2 = 29.25 \text{ meV}$ .

### V.4.3. Fotoluminiscencia en Función del la Potencia de Excitación.

La intensidad de luminiscencia emitida por una muestra semiconductor se refiere a la densidad de fotones por unidad de área y unidad de tiempo que radía. Esta densidad de fotones radiados depende a su vez del número de portadores de carga que participan en el proceso, por lo que si se disminuye la intensidad de la fuente de excitación se tendrá una disminución de portadores que se verá reflejado en la disminución de la intensidad de fotoluminiscencia.

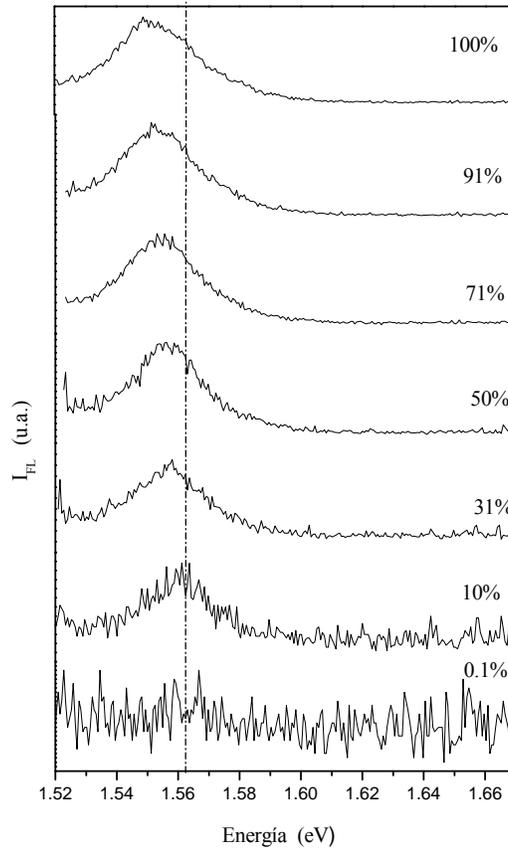
En la figura V.4.7 se muestran los espectros de fotoluminiscencia en función de la potencia del láser de excitación ( $I_{Láser}$ ) de argón, a temperatura constante ( $25 K$ ) para las películas semiconductoras de  $CdTe$  estudiadas. La potencia al  $100\%$  fue de  $8 mW$  y para disminuir la intensidad se utilizaron filtros de densidad óptica neutra. La emisión de fotoluminiscencia es clara hasta una potencia de  $\sim 2.4 mW$  (filtro de  $30\%$ ) para la banda en  $\sim 2.2 eV$ .



**Figura V.4.7.** Intensidad de fotoluminiscencia,  $I_{FL}$ , en función de la intensidad de excitación (laser de Ar),  $T = 25 K$ .

La finalidad de variar la intensidad  $I_{Láser}$  es analizar el posible defecto que da lugar a una determinada emisión (banda de  $FL$ ) por medio de la teoría de Litska et al. [23].

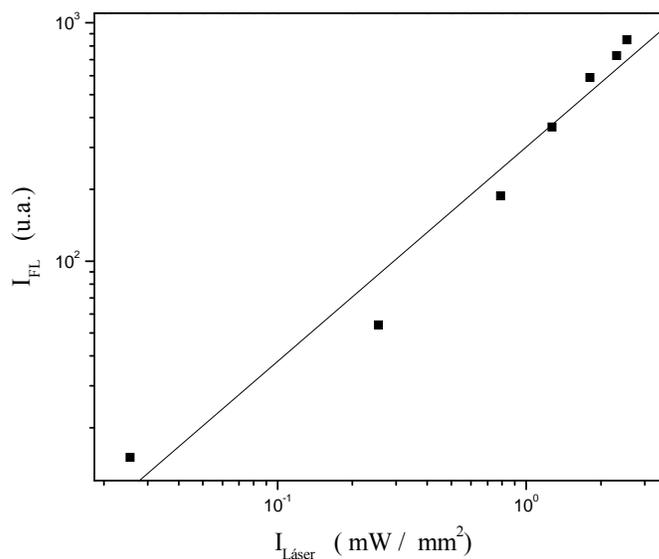
Debido a la pérdida de la señal de fotoluminiscencia ( $I_{FL}$ ) excitando con el láser de argón ( $Ar^+$ ), se utilizó nuevamente el láser de He-Ne para medir el espectro de fotoluminiscencia variando la potencia de excitación en la región de  $1.52 - 1.67 eV$  (que involucra la banda centrada en  $\sim 1.55 eV$  correspondiente a la banda de defectos) utilizando los mismos filtros de densidad óptica neutra, el cual es presentado en la figura V.4.8.



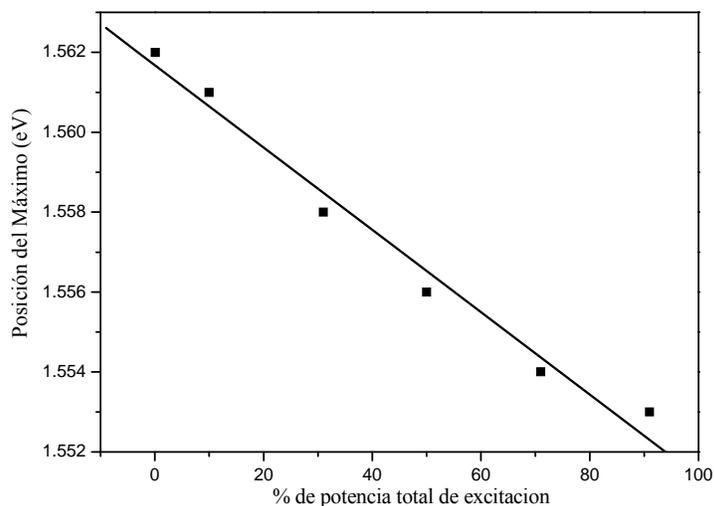
**Figura V.4.8.**  $I_{FL}$  vs.  $I_{Láser}$  ( $\lambda_{excitación} = 6328 \text{ \AA}$ , He - Ne) de la muestra CdTe-2 + CdCl<sub>2</sub> a  $T = 25 \text{ K}$ .

El láser de He - Ne es de más baja energía ( $1.96 eV$ ,  $6328 \text{ \AA}$ ) por lo que no es posible observar la banda en  $\sim 2.2 eV$ . Sin embargo se observa claramente el efecto de  $I_{FL}$  en la respuesta de fotoluminiscencia de la muestra: en la figura V.4.8 se observa el comportamiento de la intensidad de fotoluminiscencia con el cambio de la potencia del láser de excitación disminuye,  $I_{FL}$  disminuye conforme  $I_{Láser}$  decrece. Existe además un claro corrimiento de la posición del máximo de la banda en  $\sim 1.55 eV$  (vacancias de cadmio) hacia menor energía conforme la potencia del laser aumenta. En la figura V.4.9 se presenta el comportamiento de  $I_{FL}$  vs.  $I_{Láser}$ , el cual presenta una tendencia lineal, mientras que en la figura V.4.10 se muestra el comportamiento de la posición del máximo de fotoluminiscencia de esta banda en función del porcentaje de potencia de excitación.

En la figura V.4.9 se observa que la dependencia entre las intensidades de fotoluminiscencia  $I_{FL}$  y del láser  $I_{Láser}$  es de la forma  $I_{FL} = I_{Láser}^{\nu}$ . El ajuste de los puntos proporciona un valor de  $\nu = 0.87719 < 1$  lo que manifiesta un comportamiento *sublineal*, lo que comprueba, de acuerdo con la teoría de Litschka et al. [23], que esta transición no es del tipo excitónico; sin embargo si se asocia a transiciones radiativas debidas a defectos, en este caso vacancias de cadmio, lo que comprueba el análisis hecho a la fotoluminiscencia en función de la temperatura (ver sección V.4.2).



**Figura V.4.9.** Intensidad del máximo de FL vs.  $I_{Láser}$  (Láser He – Ne), muestra CdTe-2 + CdCl<sub>2</sub> a  $T = 25\text{ K}$



**Figura V.4.10.** Posición del máximo de fotoluminiscencia en función de la potencia de excitación.

## CONCLUSIONES

Cada técnica empleada tuvo una utilidad específica en la caracterización de las películas semiconductoras de *CdTe* estudiadas en el presente trabajo y permiten establecer lo siguiente:

- ✓ Los espectros de difracción muestran que la fase predominante en las películas semiconductoras es la cúbica; así mismo los picos observados sugieren otras fases presentes tales como el *CdO*. En los mismos espectros se distinguen picos a los que no pudo darse asignación los cuales son comúnmente llamados estructuras satélites. En particular, el espectro de difracción correspondiente a la muestra *CdTe-1 + CdCl<sub>2</sub>* indica una ausencia de estructuras satélites, mientras que en el espectro de la muestra *CdTe-2 + CdCl<sub>2</sub>* hay evidencia de la presencia de la fase hexagonal del *CdTe* y por la intensidad del pico de interferencia asociado se infiere que la concentración es pequeña.
- ✓ Las imágenes obtenidas por medio de AFM revelan homogeneidad en la superficie de las películas y permiten visualizar la distribución de tamaños y formas de los granos. De la misma manera, pone en manifiesto el efecto del tratamiento térmico y con *CdCl<sub>2</sub>* el incremento del tamaño de los granos en comparación con las muestras *as-grown* correspondientes. Las películas del conjunto *CdTe-2* presentan un agrietamiento, lo que no ocurre en las muestras *CdTe-1*, como consecuencia de una mayor temperatura en el crecimiento.
- ✓ Los espectros de absorción *UV/Vis*, al ser analizados con el modelo de la densidad óptica (*O.D.*), proporcionan el valor de  $E_g$  de  $1.508\text{ eV}$  para la muestra *CdTe-1 as-grown*,  $1.519\text{ eV}$  para la muestra *CdTe-1 + T.T.*,  $1.575\text{ eV}$  para la muestra *CdTe-1 + CdCl<sub>2</sub>*,  $1.555\text{ eV}$  para la muestra *CdTe-2 as-grown*,  $1.567\text{ eV}$  para la muestra *CdTe-2 + T.T.* y  $1.501\text{ eV}$  para la muestra *CdTe-2 + CdCl<sub>2</sub>*, todos en relación al monocristal de *CdTe*. Sumado a este proceso, es posible distinguir otra transición electrónica en  $\sim 2.4\text{ eV}$  asignado al efecto del confinamiento cuántico de los electrones en *nanocristales*.
- ✓ La banda de fotoluminiscencia centrada en  $\sim 2.21\text{ eV}$  confirma que esta transición es debida al efecto de confinamiento de electrones por *nanocristales*. Cabe mencionar que la forma e intensidad de esta banda no varía conforme la temperatura desciende como lo muestran los espectros de fotoluminiscencia tomados para la muestra *CdTe-2 + CdCl<sub>2</sub>* en función de la temperatura.
- ✓ Existen otras dos bandas de fotoluminiscencia, una en  $1.44\text{ eV}$  a  $25\text{ K}$  conocida como banda de defectos y otra en  $1.551\text{ eV}$  asignada comúnmente a vacancias de cadmio las que fueron analizadas mediante la fotoluminiscencia en función de la potencia de excitación. La banda en  $1.551\text{ eV}$  fue analizada en el marco teórico propuesto para la banda excitónica con el fin de obtener los valores de las energías de activación, lo cual arroja los siguientes valores: de  $\varepsilon_1 = 16.55\text{ meV}$  y  $\varepsilon_2 = 29.25\text{ meV}$ .

El resultado más importante a destacar en los análisis realizados, es la presencia de los *nanocristales* cuya principal característica es la de tener asociados un valor de  $E_g$  el cual aumenta conforme el tamaño del cristal disminuye.

## SUGERENCIAS PARA FUTUROS TRABAJOS

Con el objetivo de dar avances en el campo de estudio de películas semiconductoras y sus aplicaciones en nuevas tecnologías, podemos proponer algunos posibles trabajos futuros relacionados con el tema del presente trabajo:

- ✓ El efecto del cambio de la temperatura de depósito se visualiza principalmente en el agrietamiento de las películas crecidas a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por lo que es de interés estudiar el comportamiento de las propiedades físicas de las películas semiconductoras en función de este parámetro. Por otra parte, el depósito fue hecho sobre sustratos de cuarzo, por lo que es también interesante estudiar las propiedades en depósitos sobre otros materiales, como el zafiro, vidrio y silicio por mencionar algunos.
- ✓ El efecto tanto del  $\text{CdCl}_2$  como la temperatura del tratamiento térmico en las propiedades de las películas son evidentes, por lo que se puede sugerir el variar las concentraciones en la solución así como de la temperatura y observar los efectos de estos.
- ✓ Tanto la duración del pulso como la longitud de onda del láser utilizado en la ablación tienen gran influencia en la deposición y propiedades de las películas semiconductoras por lo que sería interesante el estudio de la variación de estos parámetros.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Lalitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu, A. Subbarayan. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **90** (2006) 694-703.
- [2] G. Perna, V. Capozzi, M. Ambrico. *J. Appl. Phys.* **83** (6) (1998) 3337-3344.
- [3] J. M. Essick, Richard T. Mather. *Am. J. Phys.*, **61** (1993) 646-649.
- [4] T.H. Myers, S. W. Edwards, and J. F. Schetzina. *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 4231
- [5] R. Swanepoel, *J. Phys.*, *E. Sci. Instrum.*, **16** (1983) 1214-1222.
- [6] G. Gordillo, C. Calderón, F. Rojas. *Rev. Mex. Fis.*, **49** (2003) 329 – 334.
- [7] F. Urbach. *Phys. Rev.* **92** (1953) 1324.
- [8] R. J. Elliot. *Phys. Rev.* **108** (1957) 1384.
- [9] B. G. Potter, J. H. Simmons. *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 1218-1221.
- [10] D. G. Kurth, P. Lehmann, C. Lesser. *Chem. Commun.* (2000) 949-950.  
**DOI:** 10.1039/b001563f
- [11] K. Lee, S. M. Ma, L. Creekmore, R. Battle, Q. Yang, J. T. Seo, B. Tabibi.  
<http://www.vsgc.odu.edu/src/Conf06/papers/Paper%20-%20Lee.doc>
- [12] S. A. Filonovich, M. J. M. Gomes. *Mat. Res. Soc. Symp. Vol.* **737** (2003) E13.12.1.
- [13] A. Picos-Vega, H. Arizpe-Chávez, O. Zelaya-Angel, R. Ramirez-Bon, F. J. Espinoza-Beltrán. *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 6073-6078.
- [14] L. Brus. *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 2555-2560.
- [15] M. Cardenas-Garcia, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente. *Thin Solid Films*.  
**480-481** (2005) 269-272.
- [16] R. Ramírez-Bon, F. J. Espinoza-Beltrán, H. Arizpe-Chávez. *J. Appl. Phys.* **77**  
(1995) 5461-5463.
- [17] 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.

- [18] S. Hildebrant, H. Uniewski, J. Schreiver, H.S. Leipner. *J. Phys III.* **7** (1997) 1505.
- [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 Hernández, G. Contreras Puente, J. M. Figueroa Estrada, O. Zelaya Angel. *J. Appl. Phys.* **33** (1994) 37-41.
- [22] D. Bimberg, M. Sondergeld, E. Grobe, *Phys. Rev. B.* **4** (1971) 3451-3455.
- [23] T. Schmidt, K. Lischka. W. Zulehner, *Phys. Rev. B,* **45** (1988) 8989.