



UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Departamento de Investigación en Física

**Estudio de las estructuras CdS/ZnTe:Cu para el
desarrollo de fotodetectores.**

Tesis presentada en cumplimiento de los requisitos para obtener el
grado de Doctor en Ciencias en Electrónica, presentada por:

M.I. Francisco Javier Ochoa Estrella

Directora: Dra. Alicia Vera Marquina

Codirectora: Dra. Ana Lilia Leal Cruz

Hermosillo, Sonora, octubre de 2018.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Agradecimientos

La culminación de la investigación presentada en este documento fue posible gracias al apoyo recibido de múltiples personas e instituciones. Durante el proceso, cada una aportó una parte sustancial sin la cual los objetivos no hubieran podido cumplirse.

Haciendo un recuento histórico quiero manifestar mi reconocimiento y gratitud a la empresa R&D, Research and Technology, de donde obtuve la información y motivación sobre el programa de doctorado en electrónica de la Universidad de Sonora, posteriormente, recibí soporte financiero al permanecer en sus instalaciones en el condado de Richardson, con el propósito de realizar la parte experimental en la Universidad de Dallas en Texas.

También, agradezco a la coordinación y planta docente del programa de Doctorado en Ciencias en Electrónica de la Universidad de Sonora, donde realicé los primeros experimentos de formación y caracterización de películas delgadas.

Agradezco infinitamente, el apoyo recibido por la Universidad de Texas en Dallas (UTD), en particular al Laboratorio de Investigación de Ciencias Naturales e Ingeniería de los Materiales (NSERL) donde recibí el apoyo incondicional para utilizar los materiales y equipos necesarios para realizar la parte experimental de esta investigación.

Agradezco, profundamente la orientación de los Doctores Manuel Quevedo e Israel Mejía y al grupo de jóvenes investigadores dirigidos por ellos. Un grupo que merece todo el respeto y admiración por su dedicación inquebrantable y por su gran calidad de servicio y solidaridad.

Las actividades finales de la investigación exigieron una rigurosa sistematización y escritura de los resultados para divulgarlos a través de reportes técnicos y artículos científicos, tareas que fueron enriquecidas por las críticas y orientaciones de las Dras. Alicia Vera y Ana Lilia Leal, por lo cual les agradezco con sinceridad.

“El aspecto más triste de la vida actual, es que la ciencia gana en conocimiento más rápidamente que la sociedad en sabiduría”. (Isaac Asimov)

...Trabajemos también en lo segundo.

Índice

Índice	iii
Lista de Tablas	v
Lista de Figuras	vi
Resumen	viii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Motivación y descripción del problema	1
1.2 Hipótesis de trabajo	4
1.3 Objetivo general	4
1.4 Objetivos específicos	5
1.5 Justificación de la investigación	5
1.6 Estructura de la tesis	6
Capítulo 2. Películas delgadas de CdS y ZnTe	7
2.1 Semiconductores de los grupos II-VI	7
2.2 Los semiconductores CdS y ZnTe	12
2.2.1. Sulfuro de Cadmio (CdS)	12
2.2.2. Teluro de Zinc (ZnTe)	14
2.3 Proceso de fabricación de películas delgadas	17
2.4 Depósito por láser pulsado (PLD)	20
2.5 Técnicas de caracterización	23
2.6 Diodos de películas delgadas	24
2.7 Teoría de la unión $p-n$	26
2.7.1. La unión $p-n$ sin polarizar	27
2.7.2. Polarización de la unión $p-n$	32
2.8 Figuras de mérito en fotodetectores	34
Referencias	39
Capítulo 3. Películas Delgadas de ZnTe Depositadas por PLD	45
3.1 Introducción	45
3.2 Detalles Experimentales	48
3.3 Resultados y discusión	49

3.3.1. Estructuras cristalinas	49
3.3.2. Características morfológicas	52
3.3.3. Análisis de Raman	55
3.3.4. Caracterización óptica	56
3.4 Conclusiones	59
Referencias	60
Capítulo 4. Caracterización estructural, óptica y eléctrica de películas delgadas de ZnTe dopadas con Cu	62
4.1 Introducción	62
4.2 Detalles experimentales	63
4.3 Resultados y discusión	65
4.3.1. Caracterización estructural y química	65
4.3.2. Caracterización óptica	69
4.3.3. Caracterización eléctrica	71
4.4 Conclusiones	73
Referencias	74
Capítulo 5. Diodos de unión <i>p-n</i> basados en estructuras de CdS/ ZnTe:Cu fabricados por co-depósito por láser pulsado	76
5.1 Introducción	76
5.2 Detalles experimentales	78
5.3 Resultados y discusión	82
5.3.1. Caracterización óptica de las capas de ventana CdS y absorbente ZnTe	82
5.3.2. Caracterización eléctrica del dispositivo	84
5.3.3. Caracterización de la fotorespuesta	94
5.4 Conclusiones	98
Referencias	100
Capítulo 6. Conclusiones Generales	102

Lista de Tablas

Tabla 2.1.1 Compuestos binarios de banda prohibida ancha, grupos II-VI.	8
Tabla 2.1.2 Propiedades de los semiconductores de banda prohibida ancha.	9
Tabla 2.1.3 Técnicas de depósito de películas delgadas usadas en materiales del grupo II-VI.	10
Tabla 2.2.1.1 Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de CdS.	13
Tabla 2.2.2.1 Propiedades estructurales, óptica y eléctrica del ZnTe.	15
Tabla 2.3.1 Técnicas de depósito de películas delgadas	19
Tabla 3.3.1.1 Parámetros cristalográficos de películas de ZnTe depositadas por PLD.	51
Tabla 3.3.2.1 Grosor y tamaño de grano de películas de ZnTe depositadas por PLD.	54
Tabla 3.3.3.1 Valores determinados de FHMW e intensidad obtenidos del espectro Raman.	56
Tabla 4.2.1 Número de disparos de láser por ciclo para obtener películas de ZnTe sin dopar y dopadas con Cu.	64
Tabla 4.3.1.1 Principales parámetros cristalográficos para películas calentadas ZnTe y ZnTe: Cu ₂ Te.	67
Tabla 4.3.1.2 Factores de sensibilidad usados para el análisis por XPS.	69
Tabla 4.3.1.3 Contenido de átomos en ZnTe sin dopar y dopado obtenido por XPS.	69
Tabla 4.3.3.1 Mediciones obtenidas por efecto Hall.	72
Tabla 5.2.1 Condición de depósito y espesor de capa, disparos/nm.	79
Tabla 5.3.1 ZnTe sin dopar y dopado depositado por PLD a 20 mT.	82
Tabla 5.3.2.1 Parámetros eléctricos obtenidos a partir de los datos de la curva V-I.	89
Tabla 5.3.2.2 Parámetros obtenidos a partir de la capacitancia.	93
Tabla 5.3.3.1 Figuras de mérito: responsividad y eficiencia de los tres dispositivos.	97

Lista de Figuras

Figura 2.3.1	Proceso de fabricación y caracterización de películas delgadas.	18
Figura 2.4.1	Elementos fundamentales de un esquema típico de PLD.	21
Figura 2.7.1.1	Diagramas de bandas de energía de un semiconductor tipo p y de un tipo n.	27
Figura 2.7.1.2	Zona de agotamiento, campo eléctrico y niveles de energía en una unión <i>p-n</i> .	29
Figura 2.7.2.1	Característica I-V de la unión rectificadora.	33
Figura 2.8.1	Coeficiente de absorción en función de la energía del fotón que incide sobre el material.	35
Figura 2.8.2	Transiciones directa e indirecta	36
Figura 3.3.1.1	Patrones de XRD correspondientes a ZnTe depositado por PLD a 1, 20, 50 y 100 mTorr.	50
Figura 3.3.2.1	Imágenes SEM de películas de ZnTe depositadas en (a, b) 1, (c, d) 20, (e, f) 50 y (g, h) 100 mT.	53
Figura 3.3.3.1	Espectros Raman de crecimiento de películas delgadas de ZnTe.	55
Figura 3.3.4.1	Espectros de transmitancia (a) y absorbancia (b) para películas de ZnTe.	57
Figura 3.3.4.2	Coeficiente de absorción (a) y $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ de ZnTe (b).	58
Figura 4.3.1.1	Patrones XRD de películas de ZnTe (a) películas sin calentar, (b) películas calentadas.	66
Figura 4.3.1.2	Relación entre el tamaño de la cristalita y la concentración de Cu en el ZnTe	68
Figura 4.3.2.1	Transmitancia para ZnTe intrínseco y dopado depositado a temperatura ambiente y 20 mT, (a) depositado, (b) después del recocido.	70
Figura 4.3.2.2	Valores de energía de banda prohibida de las muestras recocidas.	70
Figura 4.3.2.3	Efecto de la incorporación del Cu en ZnTe sobre la banda prohibida (a) con recocido y (b) sin recocido.	71
Figura 4.3.3.1	Resistividad y concentración de portadores en función de cobre añadido.	73
Figura 5.2.1 a)	Sección transversal de la estructura del fotodiodo. b) Vista superior del fotodiodo.	79
Figura 5.2.2	Procedimiento de depósito.	80
Figura 5.2.3	Sistema para la medición de la foto-respuesta	81

Figura 5.3.1.1 Estructura de CdS/ ZnTe:Cu sobre el sustrato ITO.	82
Figura 5.3.1.2 a) Transmitancia y b) energía de banda prohibida de las estructuras CdS/ZnTe:Cu con diferente concentración de Cu.	83
Figura 5.3.2.1 Características I-V de D1, D2 y D3 con diferentes áreas de contacto en condiciones de oscuridad.	84
Figura 5.3.2.2 Comportamiento I-V de los dispositivos D1, D2 y D3.	86
Figura 5.3.2.3 Voltaje de encendido D1, D2 and D3.	87
Figura 5.3.2.4 Curva de transconductancia y valor de R_s de los dispositivos D1, D2 y D3.	88
Figura 5.3.2.5 Comportamiento de la capacitancia a 1MHz, dispositivos D1, D2 y D3.	90
Figura 5.3.2.6 Capacitancia normalizada y $1/C^2$ versus voltaje a 1 MHz a) Diodo D1, b) Diodo D2, c) Diodo D3.	92
Figura 5.3.2.7 Comportamiento lineal de $1/C^2$.	94
Figura 5.3.3.1 Foto respuesta de los dispositivos D1, D2 y D3 en polarización inversa de - 0.25 mV en el rango de 400 a 800 nm.	95
Figura 5.3.3.2 Respuesta espectral para los diodos D1, D2 y D3, Valor de responsividad.	96

Resumen

El proyecto de investigación de esta tesis está dirigido a estudiar el comportamiento de las películas delgadas del Teluro de zinc (ZnTe) y sulfuro de cadmio (CdS) con el propósito de fabricar fotodiodos de unión heterogénea utilizando el CdS como capa *n* y el ZnTe con impurezas de Cu como capa *p*. El depósito de las películas delgadas fue desarrollado aplicando la técnica de depósito por láser pulsado (PLD). Para este propósito, la investigación se desarrolló en tres etapas.

En la primera etapa, el objetivo es estudiar el comportamiento de las propiedades estructural y óptica del ZnTe en función de la presión de depósito. Durante el proceso de depósito, la presión fue variada como sigue: 1, 20, 50 y 100 mTorr. Después de eso, las películas depositadas se caracterizaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia Raman y espectroscopia UV-visible. Los resultados revelaron que las películas depositadas corresponden a depósitos estequiométricos, nanoestructurados, uniformes y monofásicos de ZnTe con una fuerte orientación preferencial en el plano (111). Por otro lado, los resultados de espectroscopia UV-visible indican que los valores de la energía de banda prohibida de las películas de ZnTe se ajustan en el rango de 2.43 a 2.56 eV en función de la presión de depósito. Al final, se determinó que las películas delgadas de ZnTe depositadas a 20 mTorr presentan el mejor ajuste entre las características estructural y óptica para aplicaciones potenciales en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

En la segunda etapa de esta investigación, se obtuvieron películas delgadas de ZnTe intrínsecas y dopadas con cobre (Cu), con el propósito de aumentar la concentración del portador de tipo *p*. El objetivo es conocer los efectos de diferentes concentraciones de Cu sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de ZnTe. Se utilizaron blancos de ZnTe y Cu₂Te, variando la relación de disparos para obtener concentraciones de Cu de 0.61, 1.47, 1.72 y 3.46%. Las películas depositadas se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopia electrónica de rayos X, espectroscopia UV-vis y efecto Hall. La caracterización estructural mostró que las películas depositadas son policristalinas y corresponden a la fase

zinc-blende, con una fuerte orientación preferencial en el plano (111). Hay que destacar que el ZnTe dopado con Cu no presenta picos atribuidos al Cu, pero las muestras después del recocido con mayor cantidad de Cu₂Te mostraron picos correspondientes al exceso de Te. Por otro lado, los resultados de la espectroscopía UV-vis indican que el intervalo de energía de banda prohibida de las películas depositadas disminuye a medida que aumenta el contenido de Cu (los valores van de 1.75 eV hasta 1.46 eV). Los resultados de efecto Hall muestran que el ZnTe sin dopar es un material tipo *p* con una concentración de portador de $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ y una resistividad presente de $1.64 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$. El ZnTe dopado permanece como material de tipo *p* con una concentración de portadores que aumenta en función del contenido de Cu desde 3.80×10^{15} hasta $1.26 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, y la resistividad disminuye de 7.01×10^3 a $2.20 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$.

Para concluir el trabajo de investigación, se diseñaron, fabricaron y caracterizaron tres juegos de diodos con diferente concentración de portadores. La concentración de electrones de la capa CdS fue de $5.26 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y la concentración de huecos en la capa de ZnTe varió de $2.75 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ para ZnTe sin dopar, $3.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y $1.25 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para el ZnTe dopado. Las capas se co-depositaron sobre substrato de ITO para formar la unión CdS/ZnTe. Los contactos del diodo se realizaron con una mascarilla mecánica (shadowmask), depositando Au sobre Ni. Los dispositivos presentan un espesor final de alrededor de 200 nm. Los resultados ópticos muestran que la banda de energía prohibida varía de 2.21 eV, 2.14 eV y 1.91 eV de acuerdo con el aumento de la concentración del portador en la capa *p*. Las mediciones I-V muestran las regiones típicas del diodo rectificador que confirman la unión *p-n* con un orden de magnitud de rectificación de alrededor de 3 para cada dispositivo. De las curvas I-V; se calcularon la densidad de corriente, la corriente de saturación, la resistencia en serie, el voltaje de encendido y el factor de idealidad; los cuales exhibieron una cierta variación. A partir de la capacitancia medida se calcularon; el ancho de la zona de agotamiento, el campo eléctrico y la concentración de portadores, finalmente, se realizó un estudio de foto respuesta obteniendo la mayor eficiencia alrededor de 529 nm correspondiente al verde en el rango visible.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Motivación y descripción del problema

El estudio de los materiales semiconductores juega un papel muy importante en el desarrollo de los campos de la ciencia y la tecnología electrónica, haciéndose patente en la fabricación de dispositivos que mejoran la seguridad y protección, control de procesos, monitoreo, sensado de medio ambiente, entre otros. Hasta ahora, los dos semiconductores más importantes son el Silicio (Si) y el Germanio (Ge), pero, algunas limitaciones inherentes a éstos como lo son las bandas de energías estrechas e indirectas conducen a la búsqueda de nuevos materiales. Desde las últimas tres décadas, varios grupos de semiconductores han sido combinados para ser utilizados en muy diversas aplicaciones. Algunos materiales semiconductores importantes que compiten con el Ge y el Si pertenecen a los grupos de materiales III-V y II-VI.

Una de las características más importantes del semiconductor, que lo distingue de los metales y aislantes, es su banda de energía, esta propiedad determina, entre otras cosas, la longitud de onda de la luz que puede absorber o emitir. Como resultado de esto, se puede construir una amplia gama de diodos emisores de luz (LEDs) y láseres funcionando en las partes visibles e infrarrojas del espectro electromagnético. La concentración de impurezas o materiales dopantes también juega un papel importante para controlar las propiedades electrónicas y ópticas de los semiconductores.

El semiconductor elemental Ge, fue ampliamente utilizado en los primeros días del desarrollo de semiconductores de diodos y transistores. El silicio se usa ahora para la mayoría de los rectificadores, transistores y circuitos integrados. Sin embargo, los semiconductores compuestos son ampliamente utilizados en dispositivos de alta velocidad o que requieren la emisión o absorción de luz donde el silicio y el germanio no pueden responder.

Los compuestos binarios III-V como GaN, GaP y GaAs se usan comúnmente para la fabricación de diodos emisores de luz, estos mismos compuestos han demostrado su viabilidad para las aplicaciones en el campo de los detectores y dispositivos optoelectrónicos. De forma similar, los compuestos del grupo I-III-VI como CuInSe₂ también han surgido para satisfacer los requisitos de las aplicaciones optoelectrónicas. Los compuestos del grupo II-VI como ZnS, ZnSe y ZnTe también se han utilizado con éxito como detectores, sensores, moduladores y muchas otras aplicaciones científicas.

Particularmente, los compuestos del grupo II-VI tienen un amplio rango de banda prohibida de energía, por lo que tienen un gran potencial en una vasta variedad de aplicaciones, especialmente en las áreas de emisión y detección de luz, conversión fotovoltaica (celdas solares), detección de rayos X, etc. En todas estas aplicaciones, es esencial que el dispositivo presente una buena conducción eléctrica bipolar, es decir, se requiere establecer un eficiente control de la concentración de impurezas en los materiales para lograr la conductividad *p* o *n*, así como en las condiciones de crecimiento y funcionamiento. Los calcogenuros de Zn y Cd son los miembros más importantes de esta familia y tienen anchos de banda de 1.5 eV (CdTe) y 3.6 eV (ZnS), que corresponden al infrarrojo cercano y ultravioleta cercano respectivamente, además su banda de energía es de naturaleza directa.

En la actualidad, existe un gran interés en utilizar materiales semiconductores del grupo II-VI para desarrollar fotodetectores como diodos P-N, P-I-N y APD (diodos de avalancha) debido a sus características eléctricas, y sus diversas aplicaciones en el comercio, industria, entretenimiento e investigación. Particularmente los APD son dispositivos, en cuya estructura está presente el diodo de unión P-N requiriendo además de una delgada capa intrínseca de absorción para crear pares electrón-hueco que posteriormente sean arrastrados hacia los electrodos de acuerdo con un campo eléctrico aplicado. La ventaja de los fotodetectores APD sobre el P-I-N es la alta velocidad y alta sensibilidad debido al mecanismo interno de ganancia producida por el efecto de avalancha.

Los APDs pueden medir niveles muy bajos de señales, comúnmente usadas en aplicaciones que requieren de una sensibilidad muy alta, como las comunicaciones de larga distancia. El estado actual de la tecnología de los APDs está basado en materiales de cristal individuales incluyendo silicio, InP/InGaAsP y HgCdTe/CdTe como capas activas; sin embargo, el proceso de fabricación de este tipo de estructuras es caro porque son necesarios procesos de alto vacío y alta temperatura. Una alternativa para superar este obstáculo es el uso de compuestos de semiconductores de los grupos II-VI de banda prohibida ancha. En particular, los semiconductores CdS y ZnTe son candidatos prometedores por absorber longitudes de onda en el rango de longitud de onda del azul.

Por otro lado, el desempeño de los fotodetectores se mide considerando figuras de mérito como: fotocorriente, responsividad y eficiencia, básicamente. Con el propósito de lograr la fabricación de dispositivos con el mejor desempeño posible, debe solucionarse dos problemas fundamentales: los materiales semiconductores seleccionados deben conformar una unión rectificadora con una alta relación de rectificación y además debe ser posible agregar impurezas para obtener ambas conductividades de tipo p y n con una amplia concentración de portadores.

La unión rectificadora es la estructura básica para la fabricación de dispositivos fotodetectores, para formar dicha unión, es necesario cumplir con dos requisitos. Por un lado, los materiales semiconductores usados deben ser capaces de formar dicha unión rectificadora y por otro lado se debe modular la concentración de portadores. En este trabajo, se utilizan los materiales CdS y ZnTe para formar películas delgadas n y p respectivamente, además se usa el Cu_2Te para modificar la concentración de portadores de tipo p a través de la incorporación de los átomos de cobre. El depósito de las películas, así como el dopado es realizado utilizando depósito por láser pulsado (PLD), la cual es una técnica sumamente versátil que permite manipular el grosor de las películas, así como la concentración de portadores, ajustando su velocidad de depósito.

De acuerdo con lo planteado anteriormente, la propuesta de investigación en este trabajo de tesis es realizar lo siguiente:

Utilizando materiales de los grupos II-VI y la tecnología de depósito por Laser Pulsado, se propone el diseño y fabricación de un fotodiodo *p-n* de unión heterogénea integrado por capas nano estructuradas, tal que la concentración de portadores de carga en el material tipo *p* sea modulada para la obtención de una rectificación al menos de tres órdenes de magnitud, una corriente de fuga en un orden de 10^{-6} A y un factor de idealidad menor o igual a 2.

1.2 Hipótesis de trabajo

- Es posible modular las propiedades ópticas de películas delgadas de ZnTe depositadas por la técnica de Depósito por Laser Pulsado (PLD), a través de la modificación de los valores de la presión de depósito.
- La concentración de portadores mayoritarios de carga en el material ZnTe puede ser regulada a través de co-depositos de Cu_2Te mediante la técnica de depósito por láser pulsado.
- Es posible la formación de una unión rectificadora heterogénea *p-n*, mediante la conformación de películas delgadas de los materiales CdS y ZnTe, depositadas por la técnica de Co-deposito por Laser Pulsado.

1.3 Objetivo general

Estudiar los efectos del proceso de depósito de películas delgadas por PLD, la geometría de los sistemas y los parámetros de crecimiento de la película, para comprender su impacto en la formación, las estructuras y la composición química de las películas resultantes, que controlan las propiedades eléctricas de las películas de ZnTe para subsecuentemente fabricar un diodo de unión heterogénea *p-n* que sirva como base para el desarrollo de fotodetectores.

1.4 Objetivos específicos

Crecimiento de películas de ZnTe por PLD

- Estudiar el efecto de la presión de depósito por PLD para obtener películas delgadas de ZnTe con las características óptimas estructurales y ópticas.
- Agregar impurezas de Cu₂Te al ZnTe a través de co-depositos por PLD para obtener al menos tres diferentes valores de concentraciones de portadores y realizar el estudio de estas estructuras, con el objetivo de realizar dispositivos electrónicos.

Diseño y fabricación de un fotodiodo de unión.

- Proponer, diseñar y fabricar una estructura de un diodo *p-n* de unión heterogénea con los materiales estudiados CdS, ZnTe y ZnTe:Cu.
- Realizar la caracterización óptica y eléctrica de un fotodiodo de unión *p-n* de CdS/ZnTe:Cu y medir su eficiencia.

1.5 Justificación de la investigación

Con el propósito de ampliar el conocimiento de los materiales semiconductores, comprender mejor sus propiedades y así establecer procesos tecnológicos para la manufactura de nuevos dispositivos, se requiere realizar una investigación exhaustiva respecto a la modificación de las propiedades estructurales, morfológicas, óptica y eléctricas, controlando durante el proceso de fabricación, las variables que impactan en la calidad de los materiales y dispositivos generados. Particularmente el ZnTe será estudiado bajo el efecto de la temperatura, sin embargo, no existen estudios relacionados con el efecto de la presión aplicada durante un proceso de depósito por medio de la técnica PLD. El contar con un mayor conocimiento de materiales semiconductores de los grupos II-VI, permitirá desarrollar nuevos dispositivos electrónicos con propiedades que no pueden ser logradas mediante el uso del Si y el Ge.

1.6 Estructura de la tesis

Esta tesis presenta los conceptos, métodos y técnicas experimentales, para el crecimiento de películas delgadas, su análisis morfológico, estructural, óptico y eléctrico, así como el diseño y fabricación de dispositivos de unión rectificadora y su caracterización óptica y eléctrica.

El trabajo de investigación se ha dividido en seis capítulos. En el capítulo 1, se presenta la motivación, el problema, la hipótesis, objetivos y la justificación que fundamentan la importancia de la investigación. En el capítulo 2 se establece el Estado del Arte en relación con los materiales semiconductores utilizados, las técnicas de fabricación, las aplicaciones actuales, así como el fundamento físico que describe el comportamiento de los dispositivos de unión rectificadora. En el capítulo 3, se presentan los resultados experimentales sobre el efecto producido por la presión de depósito para la obtención de películas delgadas de ZnTe utilizando la técnica PLD, el estudio se realiza mediante la caracterización estructural, morfológica y óptica. Los resultados experimentales sobre el dopado del ZnTe son presentados en el capítulo 4. El dopado fue realizado mediante la técnica de co-depositos por PLD utilizando un blanco de Cu_2Te , el número de disparos y ciclos de depósito se ajustaron para obtener diferentes concentraciones de Cu en cada una de las muestras, logrando establecer diferentes niveles de concentración de impurezas que fueron valoradas a través de la caracterización, estructural, óptica y eléctrica de las películas de ZnTe:Cu. En el capítulo 5 se establecen parámetros y resultados de caracterización óptica y eléctrica de los diodos rectificadores fabricados por mascarillas (shadowmask) utilizando los materiales CdS y el ZnTe dopado con diferentes concentraciones de portadores. Finalmente, las conclusiones generales y las recomendaciones para el desarrollo de trabajos futuros son presentadas en el capítulo 6.

Capítulo 2. Películas delgadas de CdS y ZnTe

En la actualidad, la mayoría de los dispositivos electrónicos fabricados con materiales semiconductores está hecha de silicio, mientras que el uso comercial de los compuestos de los grupos IIB y VIA de la tabla periódica está aún en sus inicios, y muy alejado de sus verdaderos potenciales.

La razón principal es una comprensión considerablemente mayor de las propiedades básicas del silicio, lo que proporciona un control mucho mejor sobre los procesos tecnológicos de fabricación. En consecuencia, incluso en las aplicaciones en las que las propiedades físicas del silicio son claramente inferiores a las de algunos materiales de estos grupos, la participación de estos últimos en el mercado es todavía relativamente pequeña, sin embargo, las investigaciones van en aumento por lo que el silicio será sustituido por estos nuevos materiales en un futuro no muy lejano.

2.1 Semiconductores de los grupos II-VI

Los semiconductores de banda prohibida ancha de los grupos IIB-VIA de la tabla periódica tienen un gran potencial para una extensa variedad de aplicaciones, especialmente en las áreas de dispositivos emisores y detectores de luz, celdas solares, detección de rayos X, rayos Gama, etc. En todas estas aplicaciones, es esencial una buena conducción eléctrica bipolar, por lo tanto, se requiere un dopaje eficiente tanto de tipo n como de tipo p , lo cual es difícil de lograr debido a diversos mecanismos que limitan el dopado. Entre las limitaciones más importantes pueden señalarse: auto-compensación por formación espontánea de defectos nativos, comportamiento anfótero de varios dopantes potenciales, relajación de la red alrededor de algunos átomos dopantes, solubilidad insuficiente de otros, y "suavidad" de la red de los compuestos IIB-VIA.

Los semiconductores de banda prohibida ancha se muestran en la Tabla 2.1.1 y presentan las siguientes características:

- Enlaces más fuertes.
- Menos energía perdida.
- Tensión de ruptura más alta.
- Mayor concentración de dopaje.
- Mayor movilidad de electrones.

Lo cual se traduce respectivamente en:

- Mayor temperatura de fusión.
- Mayor eficiencia y potencialmente de bajo costo.
- Aplicaciones de alta potencia y frecuencia.
- Capas de dispositivo más delgadas.
- Operación más rápida.

Tabla 2.1.1 Compuestos binarios de banda prohibida ancha, grupos II-VI, [1].

Compuesto	Abreviatura	Grupos																								
Zinc Oxide	ZnO	<table border="1"> <tr> <td colspan="2">II B</td> <td colspan="2">VIA</td> </tr> <tr> <td>boron 5 10.811</td> <td>carbon 6 12.011</td> <td>nitrogen 7 14.007</td> <td>oxygen 8 15.999</td> </tr> <tr> <td>aluminum 13 26.981</td> <td>silicon 14 28.086</td> <td>phosphorus 15 30.974</td> <td>sulfur 16 32.065</td> </tr> <tr> <td>zinc 30 65.38</td> <td>gallium 31 69.723</td> <td>germanium 32 72.64</td> <td>arsenic 33 74.922</td> </tr> <tr> <td>cadmium 48 112.41</td> <td>indium 49 114.82</td> <td>tin 50 118.71</td> <td>antimony 51 121.76</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>tellurium 52 127.6</td> </tr> </table>	II B		VIA		boron 5 10.811	carbon 6 12.011	nitrogen 7 14.007	oxygen 8 15.999	aluminum 13 26.981	silicon 14 28.086	phosphorus 15 30.974	sulfur 16 32.065	zinc 30 65.38	gallium 31 69.723	germanium 32 72.64	arsenic 33 74.922	cadmium 48 112.41	indium 49 114.82	tin 50 118.71	antimony 51 121.76				tellurium 52 127.6
II B			VIA																							
boron 5 10.811	carbon 6 12.011		nitrogen 7 14.007	oxygen 8 15.999																						
aluminum 13 26.981	silicon 14 28.086		phosphorus 15 30.974	sulfur 16 32.065																						
zinc 30 65.38	gallium 31 69.723		germanium 32 72.64	arsenic 33 74.922																						
cadmium 48 112.41	indium 49 114.82		tin 50 118.71	antimony 51 121.76																						
				tellurium 52 127.6																						
Zinc Sulfide	ZnS																									
Zinc Selenide	ZnSe																									
Zinc Telluride	ZnTe																									
Cadmium Sulfide	CdS																									
Cadmium Selenide	CdSe																									
Cadmium Telluride	CdTe																									

Estas características son aprovechadas para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos y por ello se están volviendo cada vez más utilizados en la fabricación de diodos emisores de luz (LED), diodos láser (LD) que operan en el rango espectral azul-verde [2], circuitos integrados (CI), fotodetectores (PD), láseres de heteroestructuras y moduladores ópticos que operan en regiones infrarrojas medianas (2 - 5 μm) [3].

Las propiedades estructurales y ópticas fundamentales de estos materiales se presentan en la tabla 2.1.2.

Tabla 2.1.2 Propiedades de los semiconductores de banda prohibida ancha.

Fuente: Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, 2007.

Material	Estructura cristalina	Parámetros de red (dimensiones de celda)		Energía de banda prohibida (eV)	Punto de fusión (K)	Índice de refracción
		a(nm)	c(nm)			
ZnS	ZB	0.541	-	3.68	2103	2.368
ZnS	WZ	0.3811	0.6234	3.91	1800	2.378
ZnO	WZ	0.325	0.521	3.4	2248	2.029
ZnSe	ZB	0.567	-	2.71	1793	2.5
ZnTe	ZB	0.610	-	2.26	1793	2.72
CdS	WZ	0.414	0.672	2.40	2023	-
CdS	ZB	0.582	--	2.57	-	2.529
CdSe	WZ	0.430	0.701	1.751	-	2.5
CdTe	ZB	0.648		1.5	1371	2.72

Estos materiales exhiben una estructura cristalina de tipo hexagonal (Wurtzite) y cúbica (Zinc blenda) y se caracterizan por diferentes grados de ionicidad que los hacen aptos para un elevado acoplamiento electroóptico y electromecánico. El comportamiento óptico y electrónico de los semiconductores está definido por dos propiedades básicas: la energía de banda prohibida y el índice de refracción. El índice de refracción de un material generalmente

disminuye con un aumento de la banda de energía, fomentando una relación subyacente entre estas dos cantidades fundamentales.

De aquí que, diferentes películas delgadas de materiales semiconductores pueden ser fabricadas a partir de procesos químicos y físicos. En la Tabla 2.1.3 se presentan los métodos de crecimiento epitaxial y volumétrico (bulk) listados a continuación.

LPE - Epitaxia de fase líquida.

HWE - Epitaxia de pared caliente.

ALE - Epitaxia de capa atómica.

MOCVD - Deposición de vapor químico orgánico del metal.

MBE - Epitaxia de haz molecular.

CVT - Transporte químico de vapor.

PVT - Transporte físico de vapor.

VPE - Epitaxia en fase de vapor.

Tabla 2.1.3 Técnicas de depósito de películas delgadas usadas en materiales del grupo II-VI. [4]

Compuesto	Crecimiento epitaxial						Crecimiento volumétrico			
	LPE	VPE	HWE	ALE	MOCVD	MBE	CVT	PVT	Hidrotérmico	Bridgman
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnS	si	si	-	si	si	si	si	si	-	-
ZnSe	-	-	-	-	si	si	si	-	si	-
ZnTe	si	si	si	si	si	si	si	si	-	si
CdS	-	si	si	si	si	si	si	si	-	si
CdSe	-	si	si	si	si	si	si	si	-	si
CdTe	-	si	si	si	si	si	si	si	-	si

Recientemente, se han incrementado los estudios sobre las propiedades elásticas, electrónicas y ópticas de algunos semiconductores de este grupo [5].

La tecnología de detección de luz está presente en el mundo moderno y afecta particularmente la forma en que se transmite y recibe información. Los fotodetectores pueden ser clasificados en tres categorías principales que incluyen: fotomultiplicadores (PMT), fotoconductores y fotodiodos. Los tubos fotomultiplicadores no son dispositivos de estado sólido y basan su funcionamiento en el efecto fotoeléctrico externo donde los electrones fotogenerados se emiten al vacío. Los electrones emitidos en un fotomultiplicador se multiplican posteriormente en una cadena de nodos polarizada a alta tensión para producir ganancia.

Por el contrario, los fotoconductores son dispositivos de estado sólido que consisten en un dispositivo de material semiconductor puro o sin dopar que cambia la resistencia cuando se absorbe la luz para producir fotoelectrones por el efecto fotoeléctrico interno. Los electrones en este dispositivo tienen una larga vida útil. La ganancia se consigue al permitir que los fotoelectrones circulen y pasen varias veces a través del circuito externo y del semiconductor antes de recombinarse en el material. Los fotoconductores son lentos y producen bajos niveles de ganancia. Por último, los fotodiodos son detectores de estado sólido basados en el efecto fotoeléctrico interno e incluyen estructuras P-N, P-I-N, y APD.

Aunque ya se han demostrado diferentes resultados en la fabricación de estos dispositivos, aún queda por realizar una gran cantidad de trabajo de investigación y desarrollo. En particular, se necesitan mejoras en la calidad de los materiales cristalinos básicos hasta la fabricación de dispositivos completos con un rendimiento y una alta confiabilidad. Se necesitan más trabajos de investigación para comprender mejor la física de los semiconductores, mejorar el crecimiento de los materiales y optimizar el rendimiento del dispositivo. Además, es necesario trabajar también para desarrollar técnicas avanzadas de encapsulado.

El presente trabajo, se centra en el desarrollo de fotodetectores de unión *p-n* de película delgada y de unión heterogénea con los materiales Zn y Cd de los grupos IIB y de Te y S del grupo VIA de la tabla periódica.

2.2 Los semiconductores CdS y ZnTe

Una etapa previa a la fabricación de dispositivos electrónicos es realizar un estudio amplio para conocer las características de los materiales a utilizar, esto se logra, a través del diseño de experimentos donde se establezcan los efectos que diferentes variables y técnicas puedan tener sobre las propiedades de los materiales. En este sentido, se realizó una búsqueda de las investigaciones que se han realizado a las películas de ZnTe y CdS y que presentan las propiedades morfológicas y estructurales de los compuestos, así como las características ópticas y eléctricas para aplicar estos materiales en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

2.2.1. Sulfuro de Cadmio (CdS)

Existe una gran cantidad de trabajo experimental para estudiar las películas delgadas de sulfuro de cadmio, Diferentes autores han estudiado sus propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y electrónicas de monocristales [6] [7] [8] [9] [10] con diferentes técnicas de depósito para el crecimiento de películas delgadas.

El CdS es un importante semiconductor de los grupos II-VI tanto desde el punto de vista teórico como para aplicaciones prácticas de dispositivos optoelectrónicos [11]. Tiene un gran potencial en aplicaciones para celdas solares, detectores ópticos y dispositivos optoelectrónicos. El CdS de tipo *n* es muy utilizado como capa ventana en celdas solares fotovoltaicas, tales como CdTe y CuInSe [12] [13]. El CdS tiene una banda prohibida directa de 2,57 y 2,40 eV, a temperatura ambiente para estructuras hexagonales y cúbicas, respectivamente [14]. Tiene un gran coeficiente de absorción, de tal manera que 0.1 μm de CdS absorbe aproximadamente el 63% de la radiación incidente con energía de fotones mayor que la energía de banda prohibida. Por lo tanto, se utilizan películas de CdS de grosores pequeños de 200 Å, para maximizar la fotocorriente [15].

El CdS no dopado suele ser de conductividad de tipo n debido a defectos nativos, pero puede ser fácilmente dopado durante el crecimiento de los cristales y películas o por tratamiento térmico. Los elementos utilizados para producir CdS de tipo n son el In [16] [17] el Al, el Cl, el Y, el Br, el B, el Zn [18] [19] [20], P, Si y Se [21]. Contactos de baja resistividad óhmica se hacen fácilmente de CdS con In, Zn o Al [22]. Por otra parte, el Cu y Ag son conocidos por ser buenos aceptores [22]. Además, se han producido películas delgadas de CdS dopadas con Na, Fe, Sn y Zr [23] [24] [25] [26].

Por otra parte, se han crecido cristales de CdS en fase gaseosa [27] [28], y por solución de crecimiento [29] [30]. También, películas de CdS fueron producidas por diferentes técnicas incluyendo físicas y químicas. Las físicas incluyen: rotación por pulverización rápida [31], transporte de vapores espaciados (CSVT) [32], evaporación térmica [33], sublimación espacial (CSS) [34], depósito por láser pulsado [35] [36], electrodeposición [37], y depósito de chorro de aerosol asistida electrostáticamente (EAAJD) [38]. Las químicas incluyen depósito por baño químico (CBD) [39] [40], adsorción y reacción de la capa iónica sucesiva (SILAR) [41] y pirolisis por pulverización (SP) [42] [43]. En la Tabla 2.2.1.1 se muestran algunas propiedades estructurales, ópticas y eléctricas obtenidas por diversas técnicas, donde D es el tamaño del cristalito, B es el ancho a media altura, d la distancia interplanar, δ la densidad de dislocaciones y 2θ es el ángulo entre el haz de rayos X transmitido y el haz reflejado.

Tabla 2.2.1.1 Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de CdS.

Ref. No.	Técnica de depósito y variable controlada	Estructura cristalina	2θ (°)	D (nm)	B (Rad)	d (nm)	δ (línea/m ²)
[6]	Evaporación por haz de electrones/T	Hexagonal	-	12	-	0.3	4.3E15
[7]	Depósito por baño químico/T	Cúbica/hexagonal	26.65	6	-	-	-
[8]	Recubrimiento por rotación/RPM	Cúbica/hexagonal	24.97	1.35	-	0.18	0.37E14
[9]	Depósito por Laser Pulsado	Hexagonal	26.5-54.5	52-72	-	-	-
[10]	Pirólisis química/T	Hexagonal	24.75	100	3.5E-3	-	-
[11]	Epitaxia por pared caliente/T	Cúbica	30.72	-	-	-	-
[15]	Depósito por baño químico/concentración	Cúbica	26.64	-	-	0.33	-
[16]	Depósito por baño químico/T	Cúbica/hexagonal	26.5	-	-	-	-

Ref No.	Técnica de depósito y variable controlada	Energía de banda prohibida (eV)	Tipo	Concentración de portadores (cm ⁻³)	Resistividad (Ω-cm)	Movilidad (cm ² /(Vs))
[6]	Evaporación por haz de electrones/T	2.48	-	3E18	0.1	-
[7]	Depósito por baño químico/T	2.51	-	-	-	-
[8]	Recubrimiento por rotación/RPM	2.28	n	-	-	-
[9]	Depósito por Laser Pulsado	-	-	-	-	-
[10]	Pirólisis química/T	-	-	1.82E11	1.48E4	2.42E3
[11]	Epitaxia por pared caliente/T	2.37	-	-	-	-
[15]	Depósito por baño químico/concentración	2.36	-	1.68E16	8.01E1	4.64
[16]	Depósito por baño químico/T	-	-	-	-	-

2.2.2. Teluro de Zinc (ZnTe)

El Teluro de zinc es uno de los materiales semiconductores compuestos más importantes de los grupos II-VI que tiene aplicaciones potenciales en una gran variedad de dispositivos de estado sólido como celdas solares, fotodetectores y diodos emisores de luz [44]. Es un material de banda prohibida directa en la región verde del espectro con una energía de banda prohibida de 2.26 eV a temperatura ambiente [45]. En las aplicaciones de celdas solares, se requiere ZnTe de tipo *p* de baja resistencia como contacto posterior para las celdas solares de Teluro de cadmio (CdTe). Las heteroestructuras basadas en ZnTe y HgTe se utilizan para la óptica infrarroja [44]. Cuando está dopado con vanadio, el ZnTe se convierte en un material semiconductor foto refractivo.

El ZnTe tipo *p*, se puede obtener fácilmente, pero para obtener ZnTe tipo *n* es un desafío debido al fenómeno de auto compensación [47]. A pesar de este hecho, se ha reportado sobre el ZnTe tipo *n* dopado con Al, además, la incorporación de exceso de Zn durante el crecimiento puede aumentar la concentración de donantes favoreciendo la formación del ZnTe tipo *n*. El dopaje de tipo *p* extrínseco se puede realizar con dopante de Cu [48].

Algunos métodos de crecimiento en solución para producir monocristales de ZnTe son la técnica vertical Bridgman (VBT), el método Bridgman de congelación en gradiente vertical (VGFB) y el método del calentador ambulante (THM). De los métodos de crecimiento de vapor se usan el transporte físico de vapor (PVT). En los trabajos [49] [50] [51] [52], se estudiaron las propiedades estructurales, electrónicas, ópticas, composicionales, morfológicas, eléctricas, dieléctricas y elásticas del monocristal ZnTe.

Por otro lado, el crecimiento del ZnTe (de tipo wurtzita) en forma de película delgada sigue siendo un desafío. Por lo tanto, la información sobre propiedades como la transmisión espectral, el índice de refracción, la banda prohibida óptica y la estructura electrónica de las películas delgadas de wurtzita es aún escasa. Las películas delgadas ZnTe de wurtzita han sido conformadas mediante diversos métodos y sus propiedades estructurales eléctricas y ópticas han sido estudiadas por varios autores. Películas de ZnTe nanoestructuradas han sido producidas por epitaxia ionizada de haz de ionización física [52], evaporación de haz de electrones [46], evaporación térmica [53] [54], bombardeo de magnetrón [48] y sublimación de espacio cerrado (CSS) [55]. En la Tabla 2.2.2.1 se exponen algunos resultados de la caracterización estructural, óptica y eléctrica obtenidos por diversas técnicas y variables de control, se muestran los mismos parámetros presentados en Tabla 2.2.1.1.

Tabla 2.2.2.1 Propiedades estructurales, óptica y eléctrica del ZnTe.

Ref. No.	Técnica de depósito y variable controlada	Estructura cristalina	2θ ($^{\circ}$)	D (nm)	B (Rad)	d (nm)	δ (línea/m ²)
[56]	Evaporación por haz de electrones/T	Cúbica (111)	25.3	13-44	0.35-1.2	-	3.4E16-3.3E16
[45]	Depósito por baño químico/grosor	Zinc blenda (111)	25.1-25.2	5.4-5.4	-	0.39	64E-4-63E-4
[49]	Pulverización por Magnetón/T	Cúbica (111)	-	-	-	-	-
[54]	Evaporación Térmica/tiempo de inmersión	-	25.2 1	13-48	-	0.354-0.353	5.8E15-4.5E15
[56]	Sublimación de espacio cerrado/dopado	Cúbica (111)	-	23-48	-	-	-
[53]	Evaporación al Vacío/grosor	Cúbica (111)	-	50-80	-	-	-
[57]	Evaporación Térmica/T	Cúbica (111)	-	43-55	-	-	-
[58]	Evaporación Térmica/T	-	-	-	-	-	-

No.	Técnica de depósito y variable controlada	Energía de banda prohibida (eV)	Tipo	Concentración de portadores (cm ⁻³)	Resistividad (Ω-cm)	Movilidad (cm ² /Vs)
[56]	Evaporación por haz de electrones/T	2.05-2.28	p	-	1.5E-3-2.5E-3	-
[48]	Pulverización por Magnetón/T	2.13-2.20	p	N*2.9E18	1.4E4	1.4
[53]	Evaporación Térmica/tiempo de inmersión	2.37-2.13	p	I*	-	-
[55]	Sublimación de espacio cerrado/dopado	2.22-2.06	p	Ag*1E8-1.6E9	5E5-1E3	100-50
[52]	Evaporación al Vacío/grosor	-	p	4.2E17-8.4E17	2.5E2-1.7E5	1.5E-5
[57]	Evaporación Térmica//T	2.27-2.28	p	3.17E14-5.79E14	2E-3-150E-3	12.8E-3-37E-3
[58]	Evaporación Térmica//T		p	3E15-4E16	18-2	28-50

*con impurezas.

Como puede apreciarse en las tablas anteriores, las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de ZnTe pueden ser modificadas controlando diversos parámetros durante el tiempo de fabricación. Dependiendo de la técnica de depósito empleada, es factible modificar variables como: temperatura de substrato, tiempo de procesamiento, grosor de película, condiciones de vacío, presiones de depósito, concentración de impurezas añadidas, etc. La decisión sobre las mejores condiciones de conformación de las películas dependerá de las características requeridas para la fabricación de dispositivos específicos, por ejemplo, para la fabricación de fotodetectores es importante modificar el valor de energía de la banda prohibida, la concentración de portadores y la resistividad, también, las propiedades estructurales y ópticas que están relacionadas con las características eléctricas de las películas.

2.3 Proceso de fabricación de películas delgadas

La tecnología de las películas delgadas (cuyo grosor varía desde fracciones de nanómetros hasta varios micrómetros de espesor) es un campo relativamente joven y en constante crecimiento en las ciencias físicas y químicas que se integran para conformar la ciencia de los materiales, ésta tiene como objetivo la provisión de bases científicas para fundamentar las técnicas de fabricación y de caracterización de nuevos materiales utilizados en la electrónica de película delgada.

Los materiales de película delgada, se han utilizado en una gran variedad de aplicaciones como: dispositivos semiconductores, comunicaciones inalámbricas, telecomunicaciones, circuitos integrados, rectificadores, transistores, celdas solares, diodos emisores de luz, fotoconductores, memorias magneto-ópticas, sistemas de audio y video, recubrimientos electroópticos, condensadores multicapa, pantallas planas, ventanas inteligentes, sistemas micro electromecánicos (MEMS), revestimientos multifuncionales, entre otras.

En la Figura 2.3.1 se muestran las etapas que conforman el proceso de fabricación de una película delgada, durante la implementación experimental de estas etapas, es muy importante monitorear las siguientes condiciones relacionadas con el material blanco: la tasa de suministro, el mecanismo de transporte de las partículas hacia el sustrato y la uniformidad del depósito del material sobre el sustrato. Para obtener películas delgadas con una composición y estructura deseadas, es necesario analizar complementariamente sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas, para establecer si es necesario la modificación de las variables que definen a cada una de las etapas de fabricación y continuar con un proceso cíclico de mejora, hasta la obtención de los resultados deseados. En caso de ser necesario, dependiendo de los estudios requeridos puede llevarse a cabo una etapa de recocido que propicia la difusión de los materiales.



Figura 2.3.1 Proceso de fabricación y caracterización de películas delgadas.

Las tecnologías de película delgada hacen uso del hecho de que sus propiedades pueden particularmente ser controladas por el espesor, estas propiedades, son extremadamente sensibles al método de preparación, por ello, se han desarrollado varias técnicas (dependiendo de las propiedades deseadas de la película) para el depósito de metales, aleaciones, cerámica, polímeros y superconductores.

Básicamente, las tecnologías de depósito de película delgada son puramente físicas, como los métodos de evaporación, o puramente químicas, como los procesos químicos en fase gaseosa y líquida, por otro lado, una cantidad considerable de procesos que se basan en

descargas de luz combinan reacciones físicas y químicas; estos procesos de superposición se pueden categorizar como métodos fisicoquímicos. En la Tabla 2.3.1 se presenta un esquema de clasificación en el que se han agrupado las tecnologías de depósito.

Tabla 2.3.1 Técnicas de depósito de películas delgadas

a) Mecanismo físico		b) Mecanismo químico	
Pulverización	Evaporación	Fase gaseosa	Fase líquida
Descarga luminiscente por DC	Al vacío	Vapor químico	Electro depósito
Triodo	Calentamiento resistivo	Laser vapor químico	Depósito por baño químico
Radio frecuencia	Destello	Foto química	Anodización
Magnetron	Haz de electrones	Vapor químico mejorado por plasma	Centrifugación
Haz de iones	Láser	Meta-órgano vapor químico	Pulverización por Pirólisis
A.C.	Calentamiento RF		Asistido por polímero

Cada método tiene sus propias ventajas, pero ninguna técnica puede generar películas delgadas que cubran todos los aspectos deseados, la elección de la técnica de depósito juega un papel vital en la formación de las películas de buena calidad, al seleccionar una técnica en particular, debe ser probada satisfactoriamente en el cumplimiento de los siguientes aspectos:

- No debe ser económicamente onerosa.
- Debe ser capaz de depositar el material deseado.
- La microestructura de la película y la velocidad de depósito deben ser controladas.
- La estequiometría debe mantenerse como la de los materiales de partida.
- Debe funcionar a una temperatura reducida.
- El material debe ser adhesivo a una temperatura reducida.
- Abundancia de los materiales de depósito.
- Control de la superficie del sustrato y defectos en la película.

2.4 Depósito por láser pulsado (PLD)

En la fabricación de películas delgadas, uno de los principales problemas es evitar la contaminación de los materiales, este problema ha sido resuelto en gran medida mediante el uso de técnicas que permiten realizar depósitos de las películas en ambientes de ultra alto vacío. El término vacío se refiere a un espacio lleno con gases a una presión menor a la atmosférica. Se puede clasificar los diferentes grados de vacío de acuerdo con el valor de la presión del gas. A menor presión, mayor es el grado de vacío. Los equipos de vacío pueden conseguir los siguientes niveles: bajo y mediano vacío en los cuales el intervalo de presión atmosférica va desde 760 torr hasta 10^{-2} torr. Para el alto vacío, el intervalo de presión se extiende desde cerca de 10^{-3} hasta 10^{-7} torr. En el ultra alto vacío el intervalo de presión cambia desde 10^{-7} hasta 10^{-12} torr.

En el presente trabajo, se utilizó la técnica de depósito por láser pulsado, en esta, la fuente de energía se encuentra fuera de la cámara, siendo posible controlar un nivel de ultra alto vacío (UHV), así como el gas ambiental. Este equipo facilita una transferencia de estequiometría entre el objetivo y el sustrato y permite depositar todo tipo de diferentes materiales, por ejemplo, superconductores de alta temperatura, óxidos, nitruros, carburos, semiconductores, metales e incluso polímeros o fullerenos se pueden crecer con altas tasas de depósitos. La naturaleza pulsada del proceso PLD permite también la preparación de compuestos complejos de polímero-metal y multicapas. La preparación en atmósfera de gas inerte hace posible modular las propiedades de las películas como estrés, textura, propiedades ópticas, nivel de dopado, propiedades magnéticas, etc. variando la energía cinética de las partículas depositadas. Todo esto hace que el PLD sea una técnica de depósito alternativa para el crecimiento de películas delgadas de alta calidad. En la figura 2.4.1 se muestra un diagrama esquemático de un sistema típico de PLD con sus principales elementos.

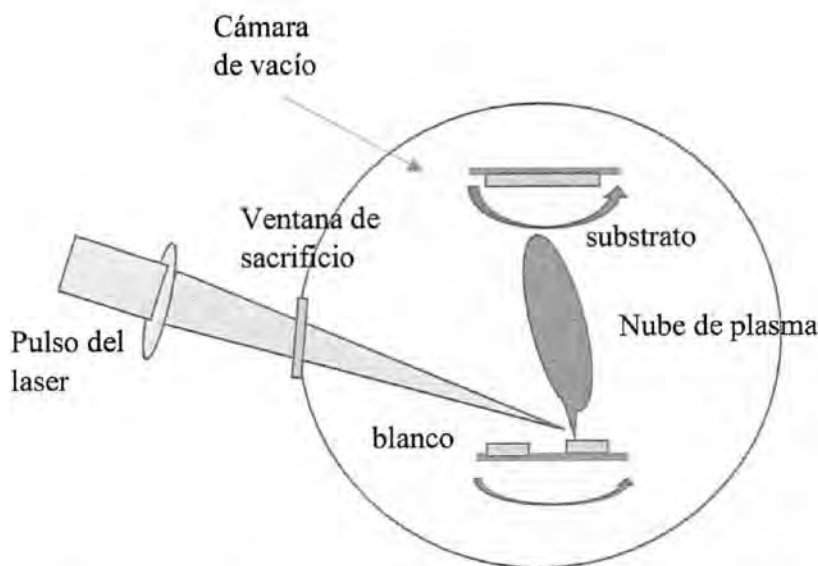


Figura 2.4.1 Elementos fundamentales de un esquema típico de PLD.

Para la fabricación de películas delgadas utilizando la técnica de PLD, diversos experimentos pueden ser diseñados estableciendo diferentes valores en los parámetros como son: densidad de energía del láser, duración del pulso, frecuencia de disparos, temperatura y velocidad de rotación del sustrato, presión de depósito, gas en la cámara, distancia entre el blanco y el sustrato. Diversos autores han investigado el efecto causado por estos parámetros en las propiedades de las películas.

Mención especial debe darse a los fenómenos de sintonización de la energía de las partículas, transferencia estequiométrica del material del blanco y repulverización, ya que impactan fuertemente a la calidad de las películas.

La energía cinética de las partículas depositadas se puede variar sistemáticamente de una energía media de aproximadamente 50 eV a aproximadamente 150 eV aumentando la densidad de energía del láser de 2 a 10 J / cm², esto sólo cambia ligeramente las propiedades de las películas [59]. Una influencia mucho más fuerte en las propiedades de las películas

ocurre cuando la energía de la partícula se reduce debido a la presión de gas inerte programada dentro de la cámara, en este caso, la energía puede reducirse a energías térmicas por debajo de 1 eV. Una disminución en la energía de las partículas va acompañada de cambios sistemáticos en textura y microestructura. Con las técnicas convencionales de películas delgadas usualmente la temperatura del sustrato es un parámetro que cambia la textura.

La transferencia de estequiometría entre el objetivo y el sustrato es difícil de obtener usando las técnicas de evaporación o sputtering mediante el uso de un solo blanco, porque en general, las presiones parciales de vapor y los rendimientos de pulverización catódica de los componentes son diferentes entre sí, lo que da lugar a una concentración diferente en la película delgada que se deposita en el sustrato. En el caso de PLD, con la mayoría de los materiales puede obtenerse una transferencia de estequiometría entre el objetivo y el sustrato, esto es debido a que el calentamiento rápido y fuerte de la superficie del blanco por la intensidad del láser (típicamente hasta temperaturas de más de 5000 K en unos pocos nseg [60] asegura que todos los componentes del blanco, independientemente de sus energías de unión, se evaporen al mismo tiempo. Cuando la tasa de ablación es lo suficientemente alta, se forma un plasma a alta temperatura [61], que luego se expande adiabáticamente en una dirección perpendicular a la superficie del blanco, por lo tanto, durante el depósito, la transferencia de material entre el blanco y el sustrato se realiza como un paquete de material, donde la separación de las especies es pequeña. La expansión del paquete puede ser descrito por la velocidad del centro de masas según Maxwell-Boltzman [62].

En el proceso PLD que se da en condiciones de ultra alto vacío, puede producirse el fenómeno de re-sputtering de la superficie de la película debido a la presencia de partículas energéticas en la nube de plasma, esto puede ser posible modificando la densidad de energía del láser o modificando la presión de depósito en la cámara. El fenómeno de re sputtering implica la reemisión de material depositado durante el proceso de depósito. La reemisión es causada por el bombardeo iónico del material depositado [63].

2.5 Técnicas de caracterización

Una vez que se cuenta con las películas fabricadas y dependiendo de la aplicación que quiera desarrollarse, se determinan las propiedades a modificar y se identifica el conjunto de técnicas de análisis requerido, por ejemplo, en el desarrollo de materiales para la fabricación de dispositivos fotodetectores, es fundamental realizar una caracterización estructural, morfológica, óptica y eléctrica. Una caracterización completa de cualquier material consiste en:

- Análisis de fase.
- Análisis de composición.
- Análisis microestructural.
- Caracterización de superficie.
- Caracterización óptica.
- Caracterización eléctrica.
- Mecánica.
- Magnética.

En la caracterización de morfología a escala macroscópica, microscópica o atómica pueden ser usados los equipos asociados con las técnicas de:

- Microscopía óptica.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Microscopías de sonda de barrido (STM).
- Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Para identificar la estructura interna, densidad a escalas atómicas y microscópicas se usan los equipos asociados con las técnicas de:

- Difracción por rayos X (XRD).
- Perfilómetro.
- Micro balanza de cristal de cuarzo (QCM).
- Difracción de electrones de baja energía (LEED).
- Difracción de electrones de alta energía de reflexión (RHEED).

Para determinar la composición elemental, impurezas y estados químicos se usan los equipos asociados con las técnicas de:

- Electro espectroscopia de Auger (AES).
- Análisis dispersivo de energía de rayos X (EDAX).
- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- Masa de iones secundarios (SIMS).
- Retro dispersión de Rutherford (RBS)

Para conocer las propiedades ópticas de la muestra, como índice de refracción, absorción, propiedades dieléctricas, se usan los equipos asociados con las técnicas de:

- Ultra visible y visible (UV-vis).
- Elipsometría.

Para analizar las propiedades eléctricas se usan los equipos asociados con las técnicas de:

- Efecto Hall.
- Analizador de parámetros corriente vs voltaje (I/V).
- Analizador de parámetros capacitancia vs voltaje (C/V).

Para analizar las propiedades magnéticas se usan los equipos asociados con las técnicas de:

- Efecto magnetoóptico Kerr (MOKE).
- Resonancia ferromagnética (FMR).

En el presente trabajo se utilizan diferentes técnicas para estudiar la composición química, estructural y morfológica del material, así como su caracterización óptica y eléctrica.

2.6 Diodos de películas delgadas

El ZnTe, se ha utilizado en la fabricación de varias y diferentes estructuras rectificadoras como: diodos de heterounión p-ZnTe / n-ZnSe y p-ZnTe / CdTe preparados por depósito en vacío y caracterización eléctrica [64] obteniendo un factor de idealidad de 2.84 y 2.79 respectivamente, también uniones CdTe / ZnTe cultivadas con haz molecular epitaxial fabricadas por E. Zielony et. al. [65] para aplicaciones fotovoltaicas dirigidas al estudio de la presencia de defectos eléctricamente activos que afectan la eficiencia del dispositivo. En

Gowrish [66] presenta una caracterización electroóptica de diodos Shottky de puntos cuánticos Ti / Au-ZnTe con CdTe. En Fred [67] se presenta la fabricación y la caracterización eléctrica detallada de diodos de heterounión de película delgada n-Si / p-ZnTe.

Pocos estudios se han realizado para los diodos de heterouniones ZnTe / CdS, particularmente, estos diodos de heterouniones fueron preparados por vapor epitaxial para estudios de electroluminiscencia únicamente [68] y en la referencia [69] se presentan los resultados sobre la heterounión ZnTe-CdS desarrollada para el sistema tandem fotovoltaico fabricado por co evaporación de ZnTe y dopantes (Ag, Te), y la eficiencia cuántica máxima informada es del 60%, pero no se presenta variación de la concentración del portador.

El ZnTe es naturalmente de tipo *p* y ha sido dopado por diferentes métodos y varios elementos con el propósito de cambiar sus propiedades eléctricas, como la resistencia laminar, la resistividad y la resistencia específica de contacto. En general, los elementos dopantes más utilizados para aumentar la concentración de portadores de tipo *p* son los elementos del grupo VA de la tabla periódica, principalmente: N, P, As, Sb y Bi. Aunque también se han utilizado elementos de otros grupos como Cu y Ga. El ZnTe ha sido dopado con Sb por evaporación térmica [70], Ga y Ga₂O₃ por co-evaporación térmica [71], y Cu por QBD con diferentes concentraciones de soluciones de Cu (NO₃) 2-3H₂O [72].

Las propiedades eléctricas de las películas delgadas depositadas al vacío dependen en gran medida de la composición de las películas, que a su vez depende de los parámetros de depósitos. En esta tesis, previamente se investigaron las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas de ZnTe sin dopar a diferentes valores de presión y de temperatura, y posteriormente se investigaron películas dopadas, el dopado se realizó con diferente concentración de cobre, a través de la técnica de co-depósito por PLD usando un blanco de Cu₂Te, encontrando que el ancho de banda prohibida (band gap) presentaba un cambio de 2.16 a 1.41 eV ya que la concentración de Cu varió de la siguiente manera: 0.61, 1.47, 1.72 y 3.46 %, la resistividad disminuyó 3 órdenes de magnitud mientras que la concentración del portador aumentó 4 órdenes de magnitud de 3.8 E15 a 1.2 E19.

Por lo anterior, en este trabajo de investigación en el capítulo 5 se dan a conocer los resultados del proceso de fabricación y caracterización de diferentes diodos de unión heterogénea usando películas de ZnTe sin dopar y dopado con diferentes concentraciones de portadores y con películas intrínsecas de CdS de tipo *n*.

2.7 Teoría de la unión *p-n*

En este trabajo de tesis, se fabricó una unión *p-n* de naturaleza heterogénea, estas uniones son formadas cuando se ponen en contacto dos materiales semiconductores con diferentes redes cristalinas y niveles de energía prohibida, además se trata de una unión anisotrópica (los materiales semiconductores presentan diferente conductividad).

La unión *p-n* es un dispositivo de dos terminales y puede realizar diferentes funciones dependiendo de su alimentación eléctrica, la concentración y perfil de dopado así también como de su forma geométrica, dentro de estas funciones pueden ser mencionadas el rectificador, regulador de voltaje, el varistor, varactor, diodo de conmutación rápida, diodos de almacenamiento de carga, diodos *p-i-n*, etc.

Un rectificador es un diodo de unión *p-n* específicamente diseñado para rectificar la corriente alterna, es decir, ofrece una resistencia muy baja en una dirección y una resistencia muy alta en la dirección opuesta. En otras palabras, se comporta como un conmutador de señal: conduce en polarización directa y no lo hace en polarización inversa, esta propiedad es también utilizada en los dispositivos fotodetectores cuando presenta bajos valores de corriente de fuga, al ser polarizados en forma inversa la única forma de conducir es a través de la excitación de los electrones mediante energía luminosa de una cierta longitud de onda.

En este apartado se describe el comportamiento eléctrico de la unión, considerando el modelo básico de Anderson, el cual asume una unión perfecta sin defectos entre las caras. Se establecen también, los modelos matemáticos fundamentales que son útiles para comprender el funcionamiento de dispositivos fotoconductores.

2.7.1. La unión *p-n* sin polarizar

La Figura 2.7.1.1 muestra inicialmente separadas, la región tipo *p* donde hay una gran concentración de huecos libres y la región tipo *n* donde hay una gran concentración de electrones libres, además se presentan sus correspondientes bandas de energía.

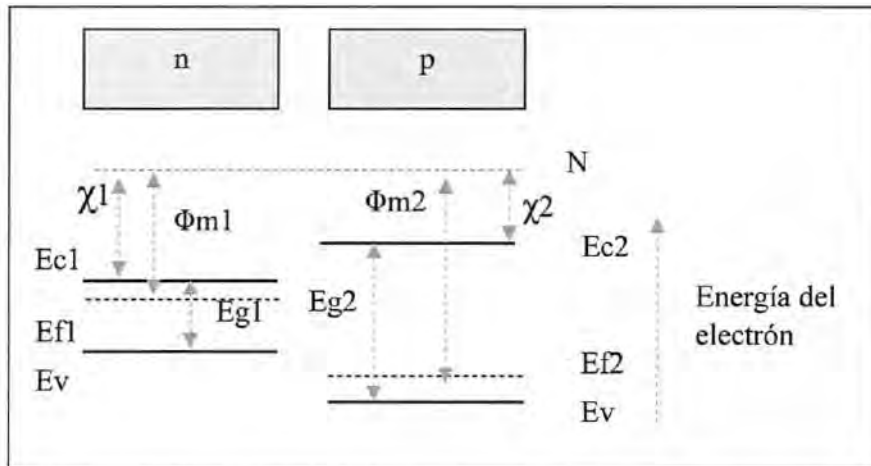


Figura 2.7.1.1 Diagramas de bandas de energía de un semiconductor tipo *p* y de un tipo *n*.

Se considera que los materiales de la figura tienen diferentes valores de: energía de banda prohibida E_g , permitividades ϵ , función de trabajo Φ_m y afinidad electrónica χ , estas dos últimas se definen como la energía requerida para remover un electrón desde el nivel de Fermi E_f , y desde la parte baja de la banda de conducción E_c respectivamente, hasta el nivel de vacío N_v (fuera del material).

Al poner en contacto a los dos materiales y debido al gradiente de concentración de cada región, se genera una región por difusión de los portadores de carga próximos a la unión metalúrgica tendiente a igualar las concentraciones, este proceso no puede seguir indefinidamente porque se generaría carga no balanceada en las dos regiones.

A medida que un portador de carga se desplaza sobre la unión, se crean iones positivos en la región n y negativos en la región p . Gracias a estas cargas fijas resultantes durante el proceso de difusión, se forma un campo eléctrico generando una barrera de potencial que se opone a esta difusión. En sentido contrario a la corriente de difusión, se tiene ahora una corriente de arrastre provocada por este campo eléctrico. Ambas se compensan en equilibrio térmico, de forma que no hay transporte neto de carga eléctrica, esto se expresa como:

$$J_{n,p} = \mu_n n \frac{\partial E_f}{\partial x} = \mu_p p \frac{\partial E_f}{\partial x} = 0 \quad (2.7.1.1)$$

De acuerdo con la ecuación (2.7.1.1) se requiere que el nivel de Fermi E_f sea constante en toda la muestra para que no exista un flujo de portadores de carga

La región ionizada en ambos lados de la unión donde existe el campo eléctrico se denomina zona de agotamiento o zona de carga espacial, la concentración de portadores móviles en esta zona es muy pequeña debido a que son desplazados por el campo eléctrico, el ancho de esta zona está dada por:

$$W = x_n + x_p \quad (2.7.1.2)$$

Donde x_n y x_p representan el ancho de la zona de carga en la región n y p respectivamente.

En la figura 2.7.1.2 se muestran los límites de la zona de agotamiento, la modificación de los niveles de energía y el perfil del campo eléctrico.

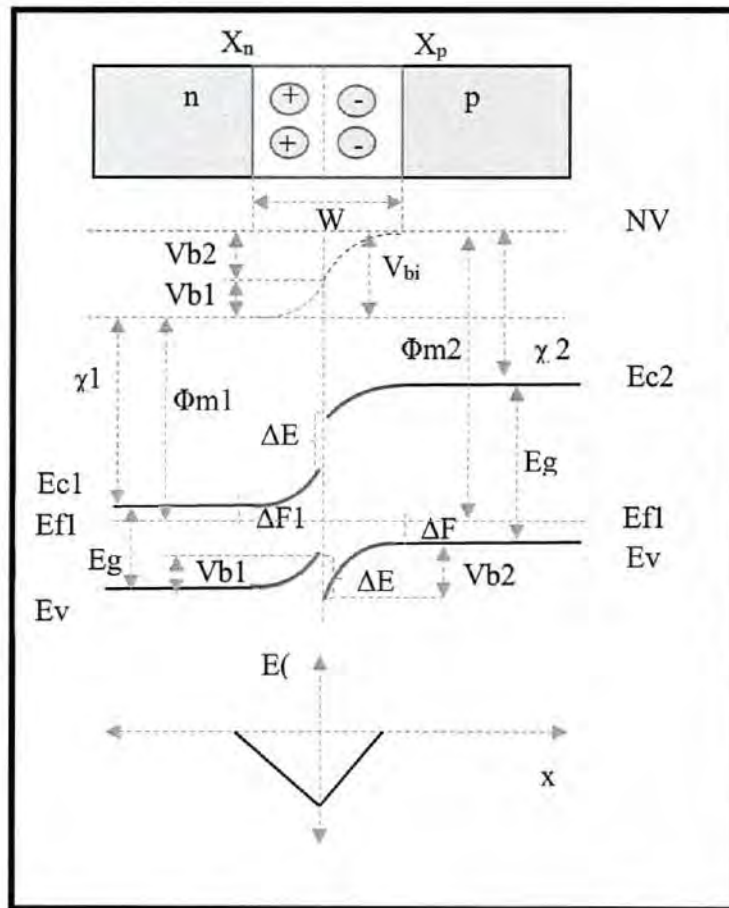


Figura 2.7.1.2 Zona de agotamiento, campo eléctrico y niveles de energía en una unión p-n.

Según el modelo de Anderson, el voltaje autoinducido V_{bi} , indica la magnitud del doblaje de las bandas de energía y de acuerdo con la figura 2.7.1.2 se determina como:

$$qV_{bi} = \Phi_{m2} - \Phi_{m1} = (E_{g1} + \chi_1 - \Delta F_1) - (\chi_2 + \Delta F_2)$$

$$qV_{bi} = E_{g1} + \Delta\chi - \Delta F_1 - \Delta F_2 \quad (2.7.1.3)$$

Según Anderson:

$$\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2 = \Delta\chi$$

$$\Delta E_v = (\chi_2 + E_{g2}) - (\chi_1 + E_{g1}) = \Delta E_g - \Delta \chi$$

Y de aquí se obtiene:

$$\Delta E_c + \Delta E_v = \Delta E_g \quad (2.7.1.4)$$

De la misma figura 2.7.1.2 V_{bi} es:

$$V_{bi} = V_{b1} + V_{b2} \quad (2.7.1.5)$$

Con:

$$V_{b1} = \frac{\epsilon_2 N_A}{\epsilon_1 N_D + \epsilon_2 N_A} V_{bi} \quad (2.7.1.6)$$

$$V_{b2} = \frac{\epsilon_1 N_D}{\epsilon_1 N_D + \epsilon_2 N_A} V_{bi} \quad (2.7.1.7)$$

En una unión abrupta, el ancho de la zona de agotamiento (W) es inversamente proporcional a la concentración de portadores N_A y N_D , de hecho, el límite de la zona (x_n o x_p) de agotamiento es mayor en la región de menor concentración de portadores.

El ancho correspondiente a la zona de agotamiento para cada región es obtenido con:

$$X_p = \sqrt{\frac{2\epsilon_1\epsilon_2 N_D}{qN_A(\epsilon_1 N_D + \epsilon_2 N_A)} (V_{bi} - V)} \quad (2.7.1.8)$$

$$X_n = \sqrt{\frac{2\epsilon_1\epsilon_2 N_A}{qN_D(\epsilon_1 N_D + \epsilon_2 N_A)} (V_{bi} - V)} \quad (2.7.1.9)$$

La distribución de cargas en la zona de agotamiento conforma un capacitor de placas paralelas, el valor de la capacitancia en función del voltaje aplicado a la unión es determinado por:

$$C(V) = \sqrt{\frac{q\epsilon_1\epsilon_2 N_A N_D}{2(\epsilon_1 N_D + \epsilon_2 N_A)(V_{bi} - V)}} \quad (2.7.1.10)$$

El máximo valor del campo eléctrico se produce en la unión y decrece hasta cero en los límites de la zona de agotamiento. El campo eléctrico genera un gradiente de voltaje dado por:

$$V_{bi} = - \int E dx \quad (2.7.1.11)$$

Donde:

E el campo eléctrico.

Si el voltaje autoinducido es multiplicado por la carga del electrón (q), se determina el potencial de barrera (E_a) que representa la energía que debe superar un portador de carga para atravesar la zona de agotamiento, es decir;

$$E_a = q V_{bi} \quad (2.7.1.12)$$

Una forma de interpretar el doblez de los niveles de energía es considerar que cuando los huecos se difunden desde la región p hacia la región n , quedan cargas negativas por lo que los niveles de energía aumentan, similarmente en la región n los niveles bajan al haber emigración de electrones hacia la región p .

Cuando la concentración de portadores es semejante, una forma útil de reescribir la anterior ecuación de capacitancia es:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon_s\epsilon_0 N_D A^2} (V_{bi} + V) \quad (2.7.1.13)$$

La cual representa el modelo de la ecuación de la recta donde la variable independiente es el voltaje aplicado (V) y la variable dependiente es el inverso del cuadrado de la capacitancia.

Estos valores pueden ser medidos experimentalmente y del valor de la pendiente de la recta puede obtenerse la concentración de portadores y de la intersección de la recta con el eje horizontal se obtiene V_{bi} . [73].

2.7.2. Polarización de la unión p-n

En la unión p-n bajo condiciones de equilibrio térmico, la corriente neta es cero debido a la compensación de las corrientes de difusión y de deriva generadas por la concentración de portadores de carga y la magnitud del campo eléctrico auto inducido, respectivamente. Cuando se usa una fuente para aplicar una tensión (V_a), el comportamiento de la corriente dependerá de la polaridad de dicha tensión. En el análisis de la unión bajo condiciones de polarización, se considera que toda la tensión aplicada cae en la región de la unión, esto es así, debido a su alta resistividad. Sin considerar los fenómenos de recombinación y túnel que se dan debido a los defectos intersticiales, y tomando en cuenta sólo el mecanismo de conducción por emisión térmica, la densidad de corriente está dada por:

$$J = J_o [e^{\frac{qV}{K_b T}} - 1] \quad (2.7.2.1)$$

con

$$J_o = \frac{qATV_{bi}}{K_b} e^{\frac{-qV_{bi}}{K_b T}}$$

Donde:

A área del dispositivo

T es la temperatura en grados Kelvin

K_b es el valor de la constante de Boltzman

q es la carga del electrón

V es el voltaje de polarización aplicado

Para valores de $V > 3 K_b T$, la anterior expresión se reduce a:

$$J = J_o [e^{\frac{qV}{nK_b T}}] \quad (2.7.2.2)$$

En donde se ha agregado el factor de idealidad n . En un diodo real el valor de $n > 1$ debido a los procesos de recombinación y generación que suceden en la zona de agotamiento.

Con voltajes positivos, disminuye la barrera que bloquea la difusión de los portadores mayoritarios. Conforme disminuya la barrera, más portadores mayoritarios la podrán superar y difundirse hacia el otro lado de la unión y por tanto mayor será la corriente. Los electrones y huecos inyectados (desde la región n y p , respectivamente, donde son mayoritarios) se convierten en portadores minoritarios al atravesar la unión, incrementando notablemente la concentración de minoritarios en la zona p y n , respectivamente.

Con voltajes negativos, el potencial se incrementa en la región p , mientras que en la región n disminuye. Esto da como resultado un mayor potencial de barrera y un aumento de la zona de agotamiento, además se bloquea la difusión de los portadores mayoritarios y no se altera la corriente de arrastre que está limitada por la generación de portadores minoritarios.

La curva característica de voltaje - corriente (I-V) de un diodo de ZnTe/CdSe fabricado para el estudio de su fotorespuesta por D.K. Dhruv et. al. [74], se presenta en la Figura 2.7.2.1. Como se puede observar, cuando el voltaje aplicado es negativo, la corriente es muy pequeña, sin embargo, para valores positivos, la corriente aumenta notablemente con pequeños incrementos del voltaje.

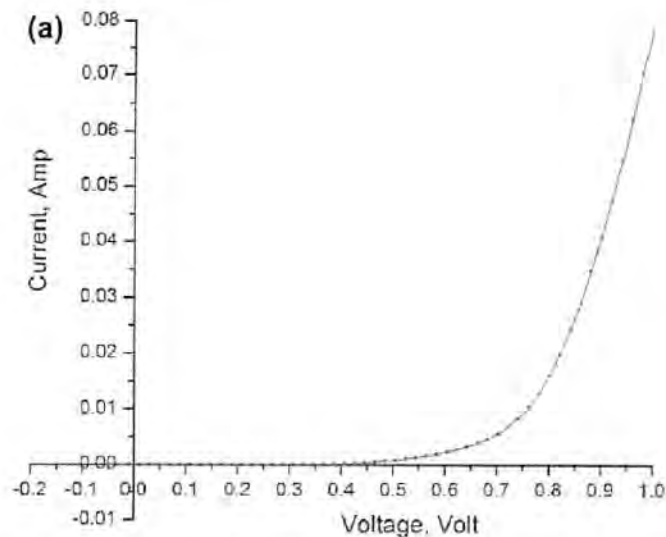


Figura 2.7.2.1 Característica I-V de la unión rectificadora.

2.8 Figuras de mérito en fotodetectores

Un aspecto importante en la fabricación de materiales semiconductores compuestos es poder modular el ancho de la banda de energía prohibida (band gap) para poder así controlar sus propiedades electrónicas. Esta modulación del ancho del band gap, se realiza dopando los semiconductores base con materiales de diferente valencia, logrando así tener diferentes concentraciones de portadores de carga, ya sea negativos (exceso de electrones) o positivos (exceso de huecos). Además, a los semiconductores también se les caracteriza por la alineación de sus bandas de energía, a las cuales se les llama semiconductores de band gap directo y semiconductores de band gap indirecto. Un ejemplo de band gap directo es el arseniuro de galio, así como el germanio y un ejemplo de band gap indirecto es el silicio.

La diferencia fundamental entre los semiconductores de band gap directo e indirecto es la manera en que los electrones viajan de la banda de valencia a la banda de conducción. El poder controlar estas propiedades de manera precisa, permite fabricar dispositivos electrónicos con diferentes funcionalidades o prestaciones.

Un fotodetector es un dispositivo que convierte energía luminosa a energía eléctrica en forma de voltaje o corriente. En fotodetectores como fotodiodos y fotoconductores esta conversión es lograda por la absorción de fotones y la correspondiente generación de pares electrón-hueco. Para generar pares electrón-hueco, se requiere que la energía del fotón sea como mínimo igual a la energía de la banda prohibida E_g del material semiconductor, para lograr excitar un electrón de la banda de valencia y pase a la banda de conducción. La longitud de onda mínima λ_m de la absorción, está determinada por la energía de la banda prohibida E_g del semiconductor:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_m} \quad (2.8.1)$$

de donde

$$\lambda_m (\mu m) = \frac{1.24}{E_g (eV)} \quad (2.8.2)$$

La intensidad de la luz $I(x)$ a una distancia x de la superficie del semiconductor está dada por:

$$I(x) = I_0 e^{-(\alpha x)} \quad (2.8.3)$$

Donde:

I_0 es la intensidad de la radiación incidente.

α es el coeficiente de absorción.

El coeficiente de absorción α es una propiedad del material y depende de la energía del fotón o la longitud de onda λ . La mayoría de los fotones absorbidos (63%) ocurre a una distancia $1/\alpha$ y esta distancia es llamada la profundidad de penetración. En la figura 2.8.1 se muestra una gráfica donde se puede observar el coeficiente de absorción para diferentes longitudes de onda o energías [75].

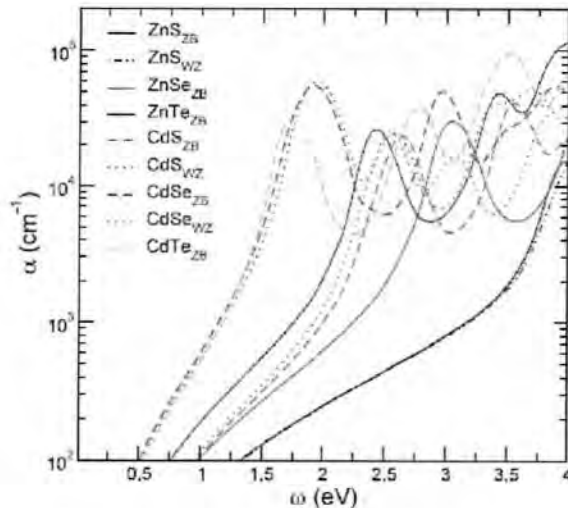


Figura 2.8.1 Coeficiente de absorción en función de la energía del fotón que incide sobre el material.

El proceso de absorción óptica fundamental consiste en el paso de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Como se comentó anteriormente (introducción del presente apartado), existen dos tipos de transiciones asociados con el proceso de absorción fundamental, llamados transiciones directas e indirectas, como se muestra en la Figura 2.8.2. En las transiciones directas, el valor máximo de energía de la banda de valencia (E_v) y el valor mínimo de la banda de conducción (E_c) se encuentran en el mismo valor del momentum K , aquí solo se requiere que el electrón absorba una cantidad de energía al menos igual a la energía (E_g) de la banda prohibida, esto se explica por la ley de conservación de energía y de momentum;

$$E_c(K) = E_v(K) + h\nu \quad (2.8.4)$$

mientras que en las transiciones indirectas los momentos para estos valores son diferentes y el electrón requiere una energía adicional para poder llegar a la banda de conducción, esta energía es proporcionada en forma de fonón por la propia vibración de la red del material.

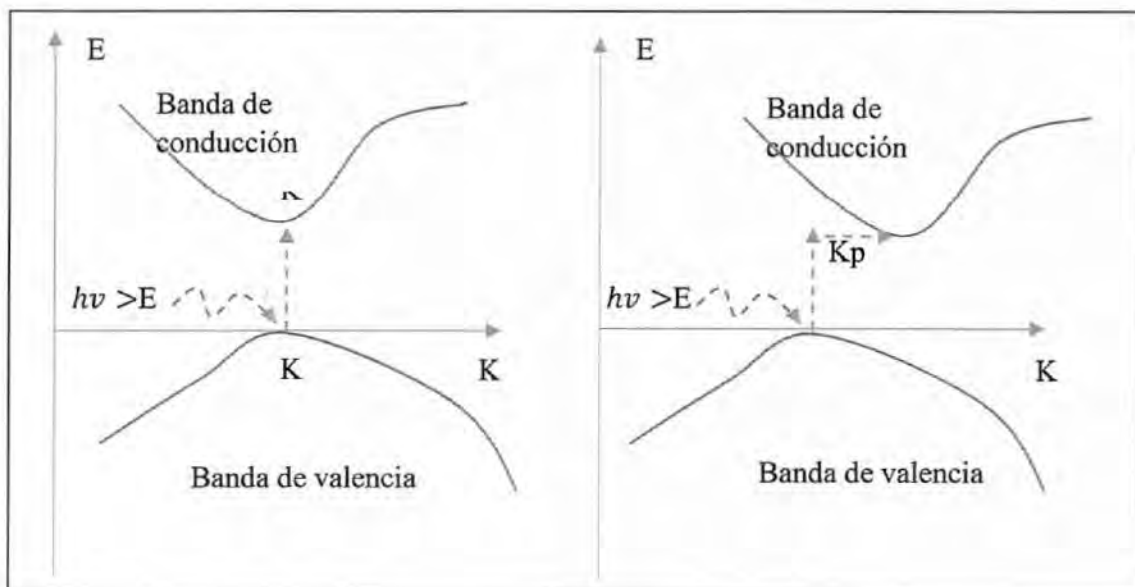


Figura 2.8.2 Transiciones directa e indirecta

Estas transiciones afectan al coeficiente de absorción, las siguientes expresiones permiten determinar el valor del coeficiente en transiciones directas e indirectas.

En transiciones directas:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8.5)$$

En transiciones indirectas:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g \pm E_{ph})^2 \quad (2.8.6)$$

Donde:

$h\nu$ es la energía del fotón incidente.

E_g es la energía de la banda prohibida.

E_{ph} es la energía del fotón relacionada con la transición indirecta.

El rendimiento de un fotodetector, es decir; su capacidad para convertir la energía luminosa en energía eléctrica se puede determinar a partir de dos parámetros fundamentales:

- Responsividad (\mathcal{R}).
- Eficiencia cuántica (η).

La responsividad y la eficiencia cuántica son los parámetros básicos para caracterizar el desempeño de un fotodetector, la eficiencia cuántica, al igual que el coeficiente de absorción, depende de la longitud de onda de la luz.

Si la energía $h\nu$ de los fotones incidentes excede la energía de la banda prohibida del material, se generará un par electrón–hueco cada vez que un fotón sea absorbido por el semiconductor. Bajo la influencia de un campo eléctrico establecido en el material a causa de la aplicación de una diferencia de potencial en él, los electrones y huecos pueden ser barridos a través del semiconductor, resultando una corriente eléctrica denominada fotocorriente (I_{ph}), la cual es directamente proporcional a la potencia óptica incidente (P_{inc}), es decir:

$$I_{ph} = (\mathcal{R})(P_{inc})$$

de donde:

$$\mathcal{R} = \frac{I_{ph}}{P_{inc}} \quad (2.8.7)$$

Es el factor de proporcionalidad \mathcal{R} denominado como responsividad del fotodetector, y se mide en unidades de A/W .

La eficiencia cuántica (η) está determinada por:

$$\eta = \frac{\text{no. de electrones generados } (N_e)}{\text{no. de fotones incidentes } (N_f)} \quad (2.8.8)$$

El número de electrones generados por segundo es:

$$N_e = I_{ph}/q \quad (2.8.9)$$

Donde q es la carga del electrón.

Y el número de fotones por segundo es:

$$N_f = P_{inc}/h\nu \quad (2.8.10)$$

Donde $h\nu$ es la energía de un fotón.

Con las expresiones anteriores se puede relacionar la responsividad \mathcal{R} y la eficiencia cuántica:

$$\eta = \mathcal{R} \frac{h\nu}{q} = \mathcal{R} \frac{hc}{\lambda q} \quad (2.8.11)$$

Referencias

- [1] J. Ruzyllo, Semiconductors in 21st Century, Penn State University, 2016.
- [2] Akimov V.A., Frolov M.P., Korostelin Y.V., Kozlovsky V.I., Landman A.I., Podmar'kov Y.P., and Skasyrsky Y.K..
- [3] Owens A. and Peacock A. 2004 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A, 531,18.
- [4] Caglar M., Zor M., Ilican S., Caglar Y. 2006, Czech. J. Phys., 56(3), 277..
- [5] K. Sivaramamoorthya, S. Asath Bahadura,b, M. Kottaisamya,c, K.R. Murali. Properties of CdS films deposited by the electron beam evaporation technique. Journal of Alloys and Compounds 503 (2010) 170–176..
- [6] M.A. Mahdi, Z. Hassan, S.S. Ng, J.J. Hassan , S.K. Mohd Bakhori. Structural and optical properties of nanocrystalline CdS thin films prepared using microwave-assisted chemical bath deposition. Thin Solid Films 520 (2012) 3477–3484..
- [7] Abdulwahab S. Z. Lahewil, Y. Al-Douri, U. Hashima, N. M. Ahmed. Structural, Analysis and Optical Studies of Cadmium Sulfide Nanostructured. Procedia Engineering 53 (2013) 217 – 224..
- [8] J.C. Orlianges, C. Champeaux, P. Dutheil, A. Catherinot, T. Merle Mejean. Structural, electrical and optical properties of carbon-doped CdS thin films prepared by pulsed-laser deposition. Thin Solid Films 519 (2011) 7611–7614..
- [9] Deokjoon Chaa, Sunmi Kimb, N.K. Huang. Study on electrical properties of CdS films prepared by chemical pyrolysis deposition. Materials Science and Engineering B106 (2004) 63–68.
- [10] Kim D.J., Yu Y.-M., Lee J.W., and Choi Y.D. 2008, Applied Surface Science, 254, 7522..
- [11] A. Romeo, M. Terheggen, D. Abou-Ras1, D. L. Batzner, F.-J. Haug, M. Kalin, D. Rudmann1 and A. N. Tiwari. Development of thin film Cu(In, Ga) Se2 and CdTe Solar Cells. Prog. Photovolt: Res. Appl. 2004; 12:93–111 (DOI: 10.1002/pip.527)..

- [12] M. Morkel, L. Weinhardt, B. Lohmüller, C. Heske, E. Umbach et al. Flat conduction-band alignment at the CdS/CuInSe₂ thin-film solar-cell. Heterojunction. Appl. Phys. Lett. 79, 4482 (2001); doi: 10.1063/1.1428408.
- [13] Samantilleke A.P., Cerqueira M.F., Heavens S., Warren P., Dharmadasa I.M., Muftah G.E.A., Silva C.J.R., and Mari B. 2011, Thin Solid Films, doi:10.1016/j.tsf.2010.12.218..
- [14] Karl W. Böer. Cadmium sulfide enhances solar cell efficiency. Energy Conversion and Management 52 (2011) 426–430..
- [15] Biswajit Ghosh, Kamlesh Kumar, Balwant Kr Singh, Pushan Banerjee, Subrata Das. Growth of CdS thin films on indium coated glass substrates via chemical bath deposition and subsequent air annealing. Applied Surface Science 320 (2014) 309–314..
- [16] Ikhmayies S.J. 2002, Production and characterization of CdS/CdTe thin film photovoltaic solar cells of potential industrial use. (Ph.D Thesis. University of Jordan)..
- [17] Altosaar M., Ernits K., Krustok J., Varema T., Raudoja J., and Mellikov E. 2005, Thin Solid Films, 480–481, 147..
- [18] Wu Chen-ho and Bube H. Richard. 1974, Journal of Applied Physics, 45(2), 648..
- [19] Lokhande C.D. and Pawar S.H.1982, Solid State Communications, 44(8), 1137..
- [20] Sankar N., Sanjeeviraja C., and Ramachandran K. 2002, Journal of Crystal Growth, 243, 117..
- [21] Fahrenbruch A. L. 1977, Journal of Crystal Growth, 39, 73..
- [22] Atay F., Kose S., Bilgin V., and Akyuz I. 2003, Materials Letters, 57, 3461..
- [23] Badera N., Godbole B., Srivastava S.B., Vishwakarma P.N., Sharath Chandra L.S., Jain D., Gangrade M., Shripathi T., Sathe V.G., and Ganesan V. 2008, Applied Surface Science, 254, 7042..
- [24] Battisha I. K., Afify H. H., Abd El Fattah G. and Badr Y. 2002, Fizika A, 11(1), 31..
- [25] Thiyagarajan R., Anusuya M., and Mahaboob Beevi M. 2009, Journal of American Science, 5(3), 26..
- [26] Kislyuk V.V., Korsunskaya N.E., Markevich I.V., Pekař G.S., Singaevskii A.F., and Sheinkman M.K. 1996, Semiconductors, 30(10), 986..

- [27] Pödör B., Balázs J., Hársy M. 1971, *physica status solidi (a)*, 8(2), 613..
- [28] Rubenstein M. 1968, *Journal of Crystal Growth*, 3(4), 309..
- [29] Susa N., Watanabe H., and Wada M. 1976, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 15, 2365..
- [30] Tsai C.T., Chuu D.S., Chen G.L., and Yang S.L. 1996, *J. Appl. Phys.* 79, 9105.
Shadia J, Ikhmayies 18..
- [31] Aguilar-Hernández J., Sastré-Hernández J., Mendoza-Pérez R., Contreras-Puente G., Cárdenas-García M., and Ortiz-López J. 2006, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 704..
- [32] Sahay P. P., Nath R. K., and Tewari S. 2007, *Cryst. Res. Technol.*, 42(3), 275..
- [33] Abken A. E., Halliday D. P., and Durose K. 2009, *J. Appl. Phys.*, 105, 064515..
- [34] Perna G., Capozzi V., Ambrico M., Augelli V., Ligonzo T., Minafra A., Schiavulli L., and Pallara M. 2004, *Thin Solid Films*, 453-454, 187..
- [35] Perna G., Capozzi V., Pagliara S., Ambrico M. 2000, *Applied Surface Science*, 154–155, 238..
- [36] Kadirgan F., Mao D., Song W., Ohno T., McCandless B. 2000, *Turk. J. Chem*, 24, 21..
- [37] Su B. and Choy K.L. 2000, *Thin Solid Films*, 361–362, 102..
- [38] Liu F., Lai Y., Liu J., Wang B., Kuang S., Zhang Z., Li J., and Liu Y. 2010, *Journal of Alloys and Compounds*, 493, 305..
- [39] Sasikala G., Thilakan P., and Subramanian C. 2000, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 62, 275..
- [40] Ates A., Yildirim M. A., Kundakçi M., and Yildirim M. 2007, *Chinese Journal of Physics*, 45(2-I), 135..
- [41] Raji P., Sanjeeviraja C., and Ramachandran K. 2005, *Bull. Mater. Sci.*, 28(3), 233..
- [42] Ashour A. 2003, *Turk. J. Phys.*, 27, 551..
- [43] Amutha R., Subbarayan A., Sathyamoorthy R., Natarajan K., and Velumani S. 2007, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 10, 27..
- [44] Shkir M., Bhagavannarayana G., Wahab M.A., and Maurya K.K. 2013, *Optik*, 124, 1995..

- [45] Kshirsagar S.D., Krishna M.G., and Tewari S.P. 2013, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 1002..
- [46] Mizuno K., Kobayashi T., Morikawa K., Okamoto H., and Asahi T. 2006, *Journal of Crystal Growth*, 292, 538..
- [47] Rakhshani A.E. 2013, *Thin Solid Films*, 536, 88..
- [48] Hakan Gürel H. and Ünlü H. 2013, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 1619..
- [49] Ilchuk G.A. 2006, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 4255.
- [50] Jia L., kou H., Jiang Y., Yu S., Li J., Wang C. 2013, *Electrochimica Acta*, 107, 71..
- [51] Ibrahim A.A., El-Sayed N.Z., Kaid M.A., and Ashour A. 2004, *Vacuum*, 75, 189..
- [52] Ibrahim A.A. 2006, *Vacuum*, 81, 527..
- [53] Lin J.-S., Wei S.-S., Yu Y.-T., Hsu C.-H., Kao W.-H., Chen W.-S., Tseng C.-F., Lai C.-H., Lu J.-M., Ju S.-P. 2013, *Advanced Materials Research*, 690– 693, 569..
- [54] Shah N.A. and Mahmood W. 2013, *Thin Solid Films*, doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.088..
- [55] Rehana Zia, Farhat Saleemi, Madessha Riaz and Shahzad Nasseem. Structural and optoelectrical properties of ZnTe thin films prepared by E-beam evaporation. *Journal of electronics materials*. 2016 The minerals, metals and materials society..
- [56] Gowrish k. Rao, Kasturi v. Bangera, G.K. Shivakumar. The effect of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of vacuum deposited ZnTe thin films. *Vacuum* 82 (2009) 1485-1488..
- [57] Cheng-Hsing hsu, Chen-Yu Yan, We-Hua Kao, Yi-ting Yu and Hsin-han Tung. Properties of ZnTe thin films on silicon substrate. *Ferroelectrics*, 491: 118-126, 2016..
- [58] K. Sturm, S. Fahler, and H. U. Krebs, *Appl. Surf. Sci.* 154-155, 462 (2000)..
- [59] S. Fahler and H. U. Krebs, *Appl. Surf. Sci.* 96-98, 61 (1996)..
- [60] C. R. Phipps, T. P. Turner, R. F. Harrison, G. W. York, W. S. Osborne, G. K. Anderson, X. F. Corlis,, L. C. Haynes, H. S. Steele, K. C. Spicochi, and T. R. King, *J. Appl. Phys.* 64, 1083 (1988)..
- [61] J. C. S. Kools, T. S. Baller, S. T. De Zwart, and J. Dieleman, *J. Appl. Phys.* 71, 4547 (1992)..

- [62] L.I. Maissel, P.M. Schaible, Thin films deposited by bias sputtering. *J. Appl. Phys.* 36, 237–342 (1965)..
- [63] Gowrish K. Rao, Kasturi V Bangera, G.K Shivacumar. Studies on vacuum deposited p-ZnTe/n-ZnSe heterojunction diodes. *Solid-state electronics* 54(2010) 787-790. 200 ibid 100..
- [64] E. Zielony, K. Olender, E. Pacczek-Popko, T. Wosinski, A. Racino, Z. Gumienny, G. Garczewsky, S. chusnutdinow. Electric and photovoltaic properties of CdTe/ZnTe n-i-p junctions grown by molecular beam epitaxy. *Journal of applied physics.* 115, 244501(2014).
- [65] E. Zielony, E. Placzek-popko, P. Nowakowski, Z. Gumienny, A. Suchocki, G. Karczewski. Electro-optical characterization of Ti/Au-ZnTe Schottky diodes with CdTe quantum dots. *Materials chemistry and physics* 134(2012)821-828..
- [66] Gowrish K. Rao, Kasturi V. Bangera, G.K. Shivakumar. Fabrication and characterization on thermal evaporated n-Si/p-ZnTe thin film heterojunction diodes. *Current Applied Physics* 13(2013)298-301..
- [67] Semiconductors materials Notes. Light-emitting diode of ZnTe-cdS heterojunctions. *Solid-State electronics*, 1972, vol. 15 pp 1387-1388..
- [68] F. Pfisterer and H.W. Schock. ZnTe-cdS thin film photovoltaic cells. *Journal of crystal growth* 59(1982)432-439..
- [69] Romeo, g. Sberveglieri, L. Tarricone, J. Vidal, A. Wojtowicz. Electrical properties of Sb-doped ZnTe thin films. *Applications an materials science.* DOI: 10.1002/pssa.221047025..
- [70] Lin-Bao Luo, Shun-Hang Zhang, Rui Lu, Wei Sun, b Qun-Ling Fang, Chun-Yan Wu, a Ji-Gang Hua and Li Wang. P-type ZnTe:Ga nanowires: controlled doping and optoelectronic device application..
- [71] Akram K.S. Aqili, Asghari Maqsood, Zulfiqar Ali. Properties of copper-doped ZnTe thin films by immersion in Cu solution. *Applied Surface Science.* 180(2001)73-80..
- [72] N. Hernández-Como, F. Berrellez-Reyes, r Mizquez- Corona. O Ramirez-Esquivel, I Mejia and M Quevedo-Lopez. CdS- based p-i-n diodes using indium and copper doped CdS films by pulsed laser deposition. *Semicond. Sci. Technol.* 30 (2015). (7pp).
- [73] Di Wu, Yang Jiang,* Xudong Yao, Yajing Chang, Yugang Zhang, Yongqiang Yu, Zhifeng Zhu, Yan Zhang, Xinzheng Lan and Honghai Zhong. Construction of crossed

heterojunctions from p-ZnTe and n-CdSe nanoribbons and their photoresponse properties. *J. Mater. Chem.*

- [74] D. K. Dhruv, B. H. Patel & D. Lakshminarayana. Fabrication and electrical characterization of p- ZnIn₂Se₄/n-Si heterojunction diode structure. *Materials Research Innovations*, 20:4, 285-292,.
- [75] P.O., J. V. & D. L. (October 12, 2011) Ab initio study of II-(VI) dichalcogenides. *Journal of Physics: condensed matter*, 23, 40..
- [76] K. Yoshino, A. Memon, M. Yoneta, K. Ohmori, H. Saito, M. Ohishi, Optical characterization of the ZnTe pure-green LED. *Phys. Stat. Sol. (b)* 229, 977–980 (2002)..

Capítulo 3. Películas Delgadas de ZnTe Depositadas por PLD

La investigación experimental realizada en el presente trabajo se llevó a cabo utilizando la técnica de depósito por láser pulsado (PLD) y se dividió en tres etapas: en la primera se investigó el efecto que causa la presión de depósito sobre las características estructurales y ópticas en películas delgadas de ZnTe. En la segunda etapa se investigó la variación de las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de ZnTe dopadas con diversas cantidades de Cu para obtener diferentes concentraciones de portadores de carga. Finalmente, en la tercera etapa, se fabricaron diodos de unión heterogénea usando como capa tipo *n* el CdS sin dopar y como capa tipo *p* el ZnTe sin dopar y dopado con las diferentes concentraciones de portadores obtenidas en la etapa 2. Las condiciones de los experimentos, así como los resultados de cada etapa se presentan en los siguientes capítulos.

3.1 Introducción

Las películas delgadas nanoestructuradas de Teluro de zinc (ZnTe) son basadas en compuestos binarios (familia II-VI) y durante los últimos años, han recibido gran interés en el campo de la optoelectrónica, debido a sus excelentes propiedades eléctricas y ópticas. Además, el ZnTe ha sido considerado como un buen candidato para muchas aplicaciones optoelectrónicas atractivas y potenciales. Debido a que el ZnTe tiene un ancho de banda de energía directo (bandgap) de 2.26 eV, que coincide con la región verde del espectro electromagnético, ha sido estudiado desde diferentes puntos de vista: investigación fundamental y aplicaciones de ingeniería.

Algunos estudios específicos indican que se puede usar ZnTe para formar los contactos posteriores en celdas solares de CdTe y sus aleaciones pueden ser utilizadas como materiales de ventana eficaces en heterouniones de celdas solares.

Además, se ha reportado información sobre capas de ZnTe para el desarrollo de prototipos de LED [1], celdas solares de unión múltiple de alta eficiencia [2] y dispositivos de alta frecuencia [3]. Otros trabajos indican que el ZnTe se puede aplicar como material absorbente en estructuras de celdas solares en tándem combinadas con CdZnTe y en estructuras de pozos cuánticos de CdZnTe / ZnTe [4]. Para algunas aplicaciones optoelectrónicas, las películas delgadas de ZnTe se han obtenido mediante diferentes técnicas, tales como: electrodeposición [5], evaporación térmica [6], epitaxia de haz molecular [7] y técnica de deposición de láser pulsado (PLD) [8]. PLD muestra varias ventajas sobre otras técnicas de deposición, principalmente la transferencia de estequiometría entre el objetivo y el sustrato y la posibilidad de trabajar en ultra alto vacío (UHV), así como, en diferentes atmósferas de gas reactivo e inerte, haciendo de la técnica PLD un método muy atractivo. Además, existe la opción de variar la presión de depósito de la cámara y regular la energía cinética de las partículas depositadas para modelar las propiedades de la película (textura, microestructura y tensión). Algunos materiales preparados mediante la técnica PLD incluyen polímeros, metales, nitruros, carburos y semiconductores, como ZnTe. Con respecto a películas delgadas de ZnTe, es posible encontrar investigaciones que se centran en el desarrollo del procesamiento y el estudio de sus propiedades para aplicaciones optoelectrónicas.

Los estudios incluyen información sobre la relación entre algunos parámetros de procesamiento y las propiedades ópticas o de estructura como objetivos independientes, algunos de estos estudios son: Mahalingam et al. [9] estableció condiciones de depósito para obtener películas de ZnTe con una morfología y estructura cristalina específica. Del mismo modo, Rusu et al. [10] reportaron estudios sobre las propiedades ópticas de las películas delgadas ZnTe y calcularon los parámetros ópticos. Mientras tanto, Mondal et al. [11] informaron la dependencia del índice de refracción, absorción, y coeficientes de extinción en la energía de fotones incidente ($h\nu$) para películas de ZnTe depositadas sobre sustratos de vidrio y cultivados por técnica de evaporación de pared caliente (HWE). En los últimos

trabajos mencionados, [10, 11], los estudios se centraron en las relaciones entre las propiedades ópticas y las condiciones de procesamiento, específicamente, por el efecto de la temperatura. Sin embargo, los estudios asociados a los efectos de la presión de depósito sobre el comportamiento óptico y características microestructurales de las películas de ZnTe son escasos y no están orientados hacia los objetivos de estos estudios específicos.

Rouleau et al. [12] reportó el efecto de la presión de gas, con la variación de las propiedades eléctricas. Debido a que las propiedades eléctricas y ópticas del semiconductor ZnTe así como su composición (tamaño de grano, tamaño de cristal, porosidad, impurezas, defectos, pureza y calidad), se ven drásticamente afectadas por las condiciones del procesamiento (distancia objetivo-sustrato, atmósfera, temperatura, y presión), es muy importante identificar las condiciones de procesamiento específicas requeridas de acuerdo con las aplicaciones optoelectrónicas de interés.

Específicamente, las propiedades ópticas de la película fina de ZnTe están fuertemente relacionadas con la composición, grado de cristalinidad, tamaño de grano y tamaño de cristal [13], presentando mejores propiedades eléctricas y ópticas cuando las películas están constituidas por nano cristales. Hoy en día, hay controversia en ese sentido, dado que algunos autores [14, 15] indican que adicionalmente a una composición casi estequiométrica, se requieren tamaños de grano relativamente más grandes en las películas consideradas para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, como, fotodetectores. Sin embargo, un límite máximo en el tamaño de grano no es reportado en la literatura. Particularmente, para el desarrollo de fotodetectores una de las principales propiedades ópticas es la absorbancia, un alto valor de absorción es requerido además de que la energía de los fotones debe ser más alta que el valor de energía de la banda prohibida del material, la literatura [16] indica que incluso las fronteras de grano deben ser consideradas para un mejor comportamiento eléctrico y óptico [17], por lo tanto, un alto grado de cristalinidad y una composición estequiométrica son los requisitos previos para películas de buena calidad destinadas a dispositivos electrónicos.

Por último, según las controversias encontradas en la literatura y la importancia de elucidar la relación entre las condiciones de depósito y las características estructurales y ópticas de las películas delgadas ZnTe. El presente trabajo se centra en el desarrollo de un estudio detallado acerca de la influencia de la presión de procesamiento (1-100 mTorr) sobre las características mencionadas de películas delgadas de ZnTe depositadas por PLD, identificando la presión de depósito para producir películas delgadas con mejor calidad teniendo en cuenta su espesor, tamaño de cristal y de grano, estrés generado en la red cristalina, densidad de dislocación y comportamiento óptico.

3.2 Detalles Experimentales

Las películas de ZnTe se depositaron mediante la técnica de depósito por láser pulsado utilizando un equipo PLD Neocera, modelo Pioneer 180. Se usaron sustratos de vidrio y objetivos de ZnTe con una pureza del 99.99% suministrados por Testbourne Ltd. Antes del proceso de depósito, los sustratos se limpiaron mediante un lavado sucesivo con acetona, isopropanol y agua desionizada bajo condiciones de ultrasonido, y finalmente se secaron con nitrógeno. El proceso de depósito comenzó con la evacuación de la cámara de depósito hasta lograr la presión base de 1×10^{-7} Torr, seguido por un llenado de la cámara con argón de ultra alta pureza a presiones de procesamiento individuales de 1, 20, 50 y 100 mTorr para cada prueba. Se empleó la señal de un láser excimer de KrF con una longitud de onda de 248 nm y un ancho de pulso de 20 ns para bombardear los objetivos. Para todas las pruebas de depósito, la tasa de fluidez del láser fue de 0.9 J cm^{-2} . Las películas de ZnTe se depositaron con una frecuencia de 10 Hz y 20,000 disparos del láser por ciclo, alcanzando espesores de película en el rango de 63-160 nm. La temperatura del sustrato en cada caso fue de $286 \text{ }^\circ\text{C}$ (1/3 del punto de ebullición, correspondiente a la temperatura de la fase estequiométrica de ZnTe) y la tasa de calentamiento fue de $10 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$. La velocidad angular del sustrato y del objetivo fueron de 60 y 30 grados, respectivamente. La estructura cristalina se identificó en un difractómetro de rayos X marca Rigaku Ultima III con radiación Cu K α ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). Para todas las muestras, se realizó un escaneo por XRD en el rango de $20 - 70$ de 2θ y se usó una constante $\omega = 1^\circ$ para evitar el efecto del sustrato en los patrones de XRD. El

promedio del tamaño de la cristalita se calculó para cada muestra usando la fórmula de Debye-Sherrer [18], dada por:

$$t = \frac{0.94\lambda}{B\cos\theta} \quad (3.2.1)$$

Donde t es el diámetro de la partícula de cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados (1.54 Å, Cu / K-alpha1), B es la anchura a media altura (radianes), y θ es el ángulo de dispersión, para el pico máximo.

Las características de grosor y morfología superficial fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido Zeiss Supra 40 (SEM) a través de observaciones de la sección transversal y vista superior de las muestras, respectivamente. La composición química fue determinada por medio de un Thermo Scientific DXR Microscopio Raman con una fuente de láser de 532 nm. La transmitancia de las películas se midió usando el espectrofotómetro Ocean Optics y el software Spectra Suite.

3.3 Resultados y discusión

En este apartado se realiza el análisis de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización estructural, morfológica y óptica, además se establece una correlación entre los mismos, para posteriormente definir las conclusiones generales de los experimentos correspondientes a la primera etapa.

3.3.1. Estructuras cristalinas

En la Fig. 3.3.1.1 se muestran los patrones de XRD correspondientes a películas delgadas de ZnTe depositadas mediante la técnica PLD a diferentes presiones (1, 20, 50 y 100) mTorr). El análisis cualitativo de las muestras indica que todos los picos encontrados en los patrones de XRD pertenecen a la fase de zinc-blende con una estructura cristalina cúbica (JCPDS No. 15-0746; ZnTe; Teluro de zinc; $a = b = c = 6.103$ Å; 25.226 °, 41.806 ° y 49.498 °). La falta

de los picos asociados a las fases de Zn o Te confirman que las películas depositadas son de un material monofásico.

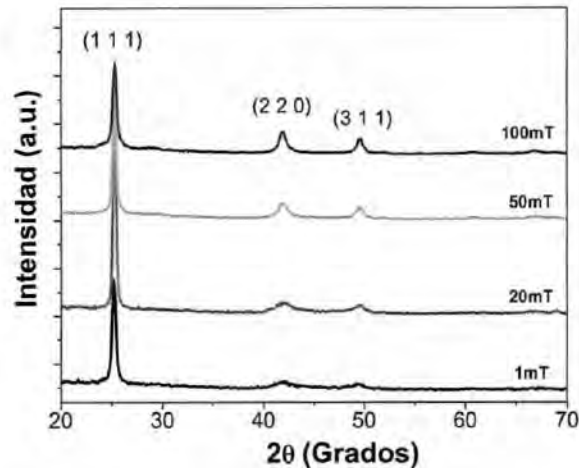


Figura 3.3.1.1 Patrones de XRD correspondientes a ZnTe depositado por PLD a 1, 20, 50 y 100 mTorr.

Además, se establece que las películas de ZnTe corresponden a depósitos policristalinos con una fuerte orientación en el plano (111), colocados a 25.2 grados de 2θ . La comparación de estos resultados revela que están de acuerdo con los presentados en [19, 20] para películas con las mismas características. Asimismo, un análisis detallado de los patrones de XRD (Fig. 3.3.1.1) permite determinar la anchura a media altura (FWHM), la distancia interplanar, la constante de deformación (también llamada micro-tensión), el tamaño del cristal y la densidad de dislocaciones. La densidad de dislocación (ρ) se define como la longitud de las líneas de dislocaciones por unidad de volumen del cristal y fue calculado usando la relación Williamson-Smallman [21].

$$\rho = \frac{1}{D^2} \quad (3.3.1.1)$$

donde D es el tamaño del cristal. Los principales parámetros cristalográficos determinados son presentados en la Tabla 3.3.1.1.

Tabla 3.3.1.1 Parámetros cristalográficos de películas de ZnTe depositadas por PLD.

Presión (mTorr)	Posición del pico de difracción 2θ (Grados)	FWHM (RAD)	Distancia interplanar d (Å)	Constante de Tensión 10^{-3} ($\text{lin}^{-2}\text{m}^{-4}$)	Tamaño de cristal (nm)	Densidad de dislocaciones 10^{15} (lin/m^2)
1	25.221	7.48E-3	3.5281	1.83	19.55	2.62
20	25.286	5.98E-3	3.5193	1.46	24.46	1.67
50	25.298	7.17E-3	3.5176	1.75	20.41	2.41
100	25.307	7.40E-3	3.5163	1.83	19.56	2.61

De acuerdo con los análisis XRD, el FWHM y la intensidad de los picos están fuertemente relacionados con la presión de depósito utilizada durante la formación de las películas. Un incremento de la presión de depósito promueve cambios estructurales y de textura en el material depositado, contribuyendo a la ampliación del FWHM, aumento de intensidad y pequeños desplazamientos en la posición del pico de difracción.

Estos cambios pueden ser atribuidos a: (1) la generación de tensión en las películas de ZnTe ocasionadas por una ligera disminución de la distancia interplanar desde 3.528 a 3.516 Å, cuando la presión aumenta de 20 a 100 mTorr. Ese cambio corresponde a una reducción del porcentaje de 0.11-0.20 del parámetro de red para el material depositado en comparación con la distancia teórica interplanar de 6.523 Å para el ZnTe. Como resultado, las películas están bajo una ligera tensión a lo largo del plano principal. Por lo tanto, se observa que, a mayor presión de argón, se induce una mayor tensión. Por otro lado, (2) la disminución del tamaño del cristal ya que se observa una notable reducción en el tamaño del cristal de 24.46 a 19.56 nm, cuando aumenta la presión, esto representa una disminución del 20% del tamaño del cristal. Por lo tanto, se establece que, a mayor presión de argón involucrado, se obtiene un menor tamaño de partículas.

La modificación en la textura y estructura de las películas de ZnTe como función de la presión de depósito se puede explicar por el hecho de que la energía cinética de las partículas depositadas es disminuida por la presión de argón dentro de la cámara del PLD. A mayores

presiones de argón, la expansión del plasma conduce a un frente de choque entre la nube de plasma y el gas circundante; lo cual obstaculiza la expansión del plasma, lo que a su vez induce una mayor reducción de la velocidad. Por lo tanto, para presiones más altas durante el depósito, el ancho de los picos y la distancia interplanar se reducen, generando una estructura cristalina más compacta en las películas de ZnTe.

3.3.2. Características morfológicas

De acuerdo con la inspección visual, las películas de ZnTe depositadas a diferentes valores de presión (1, 20, 50 y 100 mTorr) exhiben una buena apariencia y adhesión al sustrato de vidrio. Las fotografías por SEM mostradas en la Figura.3.3.2.1, presentan más detalles sobre las características microestructurales de las películas, se aprecian la vista superior y la sección transversal donde podemos comparar la distribución de los granos y el espesor de las películas de ZnTe depositado a (a, b) 1, (c, d) 20, (e, f) 50 y (g, h) 100 mTorr.

De acuerdo con los resultados de la vista superior por SEM y el análisis de imágenes con el software Digimizer®, las películas obtenidas en el rango de presión de 1-100 mTorr corresponden a depósitos nanoestructurados con granos finos y bien definidos, y que exhibe una fuerte dependencia de la presión de depósito.

Además, se puede observar que el aumento de la presión genera modificaciones de tamaño de grano en el rango de 18.67 - 43.87 nm, como sigue: al principio las películas de ZnTe son formadas por un depósito con un tamaño de grano promedio de ≈ 18.67 nm a 1 mTorr. Entonces, el tamaño de grano promedio aumenta a ≈ 43.87 nm a 20 mTorr, seguido de un punto de inflexión en esta presión. Después de este punto, las películas alcanzan un tamaño de grano promedio de ≈ 36.29 y ≈ 35.76 nm a 50 y 100 mTorr, respectivamente.

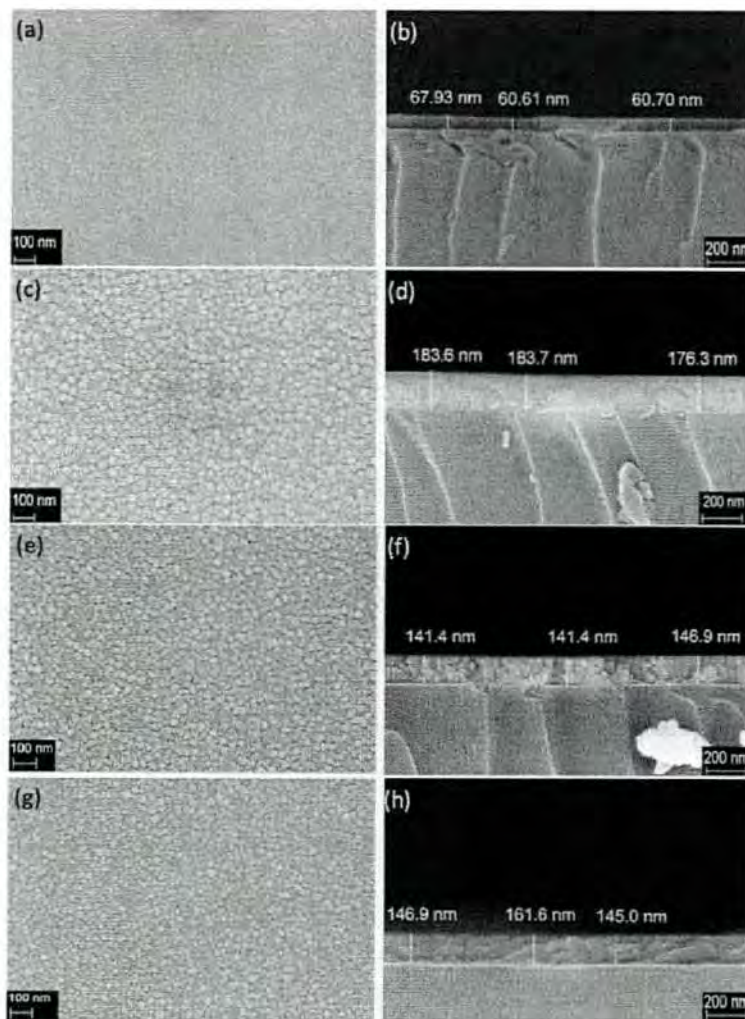


Figura 3.3.2.1 Imágenes SEM de películas de ZnTe depositadas en (a, b) 1, (c, d) 20, (e, f) 50 y (g, h) 100 mT.

Del mismo modo, cuando la presión aumenta, los límites de las fronteras de grano de la película se vuelven más pequeñas y definidas, haciendo la microestructura más compacta cuando la presión cambia de 20 a 100 mTorr. Por otro lado, el análisis de las imágenes de la sección transversal muestra que el espesor tiene el mismo comportamiento observado en el tamaño del grano en relación con el aumento de presión, en la Tabla 3.3.2.1 se muestra la variación del espesor.

Tabla 3.3.2.1 Grosor y tamaño de grano de películas de ZnTe depositadas por PLD.

Presión (mTorr)	Grosor (nm)	Promedio de Tamaño de Grano (nm)	Tasa de depósito nm/disparo
1	63.06	18.67	2.52×10^{-12}
20	160.52	43.87	6.42×10^{-12}
50	142.86	36.29	5.71×10^{-12}
100	148.12	35.76	5.92×10^{-12}

Para muestras depositadas a 1 mTorr, el espesor es alrededor a 63.06 nm y aumenta a aproximadamente 160.52 nm a 20 mTorr. Entonces, las películas alcanzan espesores de aproximadamente 142.86 y aproximadamente 148.12 nm a los 50 y 100 mTorr, respectivamente. Esto se puede explicar de la siguiente manera: En el proceso de PLD en condiciones de depósito de ultra alto vacío, en la superficie de la película, se produce el fenómeno de “resputtering” debido a la presencia de partículas energéticas en la nube del plasma, esto puede ser posible modificando la densidad de energía del láser o modificando la presión de depósito en la cámara. Este proceso implica la reemisión del material depositado durante el proceso de depósito. La reemisión es causada por el bombardeo de iones del material depositado [22]. Por lo tanto, es muy importante optimizar las condiciones de procesamiento para evaluar el efecto de estos parámetros y obtener películas de buena calidad. En ese caso, con el aumento de la presión del gas de 1 a 20 mTorr, se acompaña una reducción de la energía de las partículas con una disminución de la pulverización y un aumento en la tasa de depósito. Por el contrario, para presiones de gas más altas (50 y 100 mTorr), se observa una dispersión del material eliminado respecto a la ruta entre el objetivo y el sustrato, lo que conlleva a una disminución en la tasa de depósito [23, 24].

3.3.3. Análisis de Raman

Los Espectros Raman de películas de ZnTe obtenidas por PLD a 1, 20, 50 y 100 mTorr se muestran en la Figura 3.3.3.1. El espectro de Raman se realizó con una excitación de longitud de onda de 532 nm usando una fuente de luz láser de estado sólido.

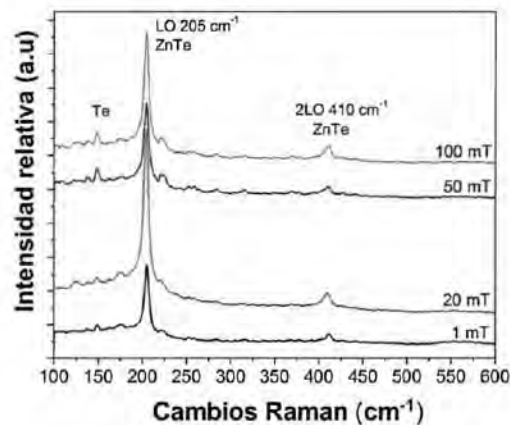


Figura 3.3.3.1 Espectros Raman de crecimiento de películas delgadas de ZnTe.

Debido a diversos factores tales como vibración molecular, estrés del material y su desorden estructural, puede haber variaciones en espectros Raman para películas depositadas a diferentes presiones. Los espectros Raman de todas las películas de ZnTe se componen de dos modos longitudinales ópticos (LO) a 205 cm^{-1} (fundamental) y 410 cm^{-1} (primer sobre tono). El primer modo de fonon LO parece ser el modo más fuerte y más nítido para todas las películas de ZnTe investigadas en este estudio. Se puede notar que la región fundamental para las películas depositadas a 20 mTorr muestra la mayor intensidad y menor ancho de línea, proporcionando suficiente evidencia del alto grado de cristalinidad dentro de las películas. Para las demás muestras, estas regiones son menos prominentes, lo que sugiere una formación menos ordenada de película delgada.

Una pequeña vibración característica adicional observada en el rango espectral entre 120 y 150 cm^{-1} se atribuye a la dispersión Raman por precipitados de pequeños cristales de Te sobre la superficie de ZnTe. Es bien sabido, que la intensidad de la dispersión de Raman es directamente proporcional a la cantidad de centros de dispersión en el volumen de la muestra iluminada por el rayo láser. Por consiguiente, los picos Raman más fuertes y más nítidos de las películas de ZnTe depositadas a 20 mTorr podrían asociarse a los cristalitas de tamaño más grande [25], este comportamiento puede ser corroborado con los resultados obtenidos por el XRD.

El efecto del tamaño del cristalito en el espectro Raman ha sido ampliamente discutido y reportado en la literatura por otros autores [25-28], lo que indica que los picos Raman son más fuertes y más nítidos de acuerdo con el aumento de la cristalinidad y tamaño de cristal. Por lo tanto, en el presente estudio, tanto los análisis por XRD como de Raman revelaron que la mejor combinación entre el tamaño del cristal y el grado de cristalinidad es presentada por la película depositada a 20 mTorr.

La Tabla 3.3.3.1 muestra los valores del ancho a media altura (FHMW) y la intensidad obtenidos del espectro de Raman.

Tabla 3.3.3.1 Valores determinados de FHMW e intensidad obtenidos del espectro Raman.

Presión (mTorr)	Anchura de media altura (cm^{-1})	Intensidad (conteo)
1	7.2	558
20	6.9	1060
50	7.5	741
100	7.2	866

3.3.4. Caracterización óptica

Los parámetros ópticos de las películas fueron obtenidos a través de la medición de la absorbancia y transmitancia, para ello se llevó a cabo espectroscopía UV-Visible en el rango

de longitud de onda de 400 - 1000 nm haciendo incidir un haz de luz de manera normal a la superficie de la muestra. La figura 3.3.4.1 muestra los espectros de transmitancia y absorbancia para cada muestra obtenida a 1, 20, 50 y 100 mTorr.

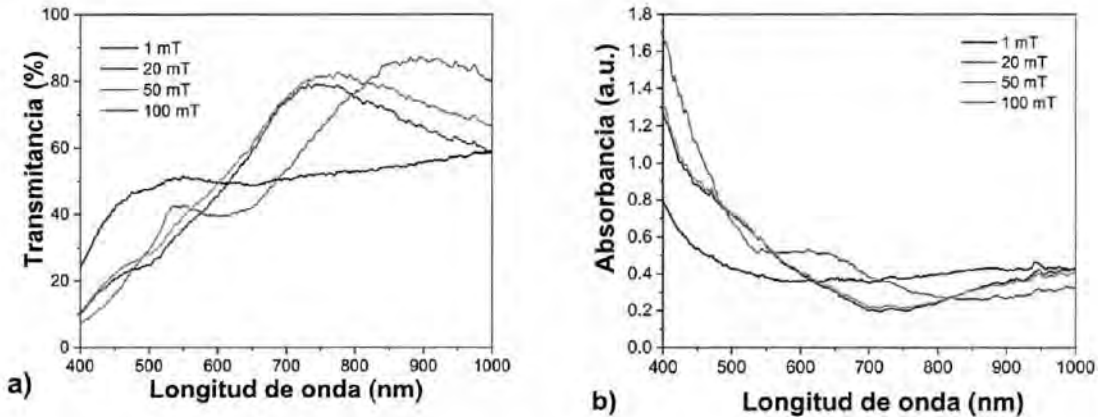


Figura 3.3.4.1 Espectros de transmitancia (a) y absorbancia (b) para películas de ZnTe.

De acuerdo con los espectros de transmitancia y absorbancia, las muestras de ZnTe depositadas a 20, 50 y 100 mTorr presentan un comportamiento muy similar, estas muestras alcanzan valores de transmitancia de alrededor del 40% en 550 nm y disminuye para valores más pequeños de esta longitud de onda. Mientras que la muestra obtenida a 1 mTorr, la transmitancia sólo alcanza valores del 50% para la misma longitud de onda y aumenta ligeramente hasta 60% para la longitud de onda en el rango de 550 - 1000 nm. De la misma manera, los resultados de absorbancia indican que todas las películas presentan un aumento rápido desde 550 nm. El comportamiento óptico de todas las películas se explica por el efecto combinado del grado de cristalinidad y el tamaño de grano; a un tamaño de grano y cristal más grande, más bajo el valor de transmitancia. Por otro lado, la energía de banda prohibida directa (E_g) fue determinado usando la relación Tauc dada por [29]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3.3.4.1)$$

donde A es una constante, α es el coeficiente de absorción, y $h\nu$ es la energía del fotón. La intersección con el eje x de la recta en la región lineal de la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ frente a $h\nu$ corresponde al valor de E_g .

El coeficiente de absorción α se calculó mediante la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.3.4.2)$$

donde t es el espesor de la película y T es la transmitancia [30].

La Figura 3.3.4.2 a) representa los espectros del coeficiente de absorción y b) muestra la representación de $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón ($h\nu$) de cada muestra.

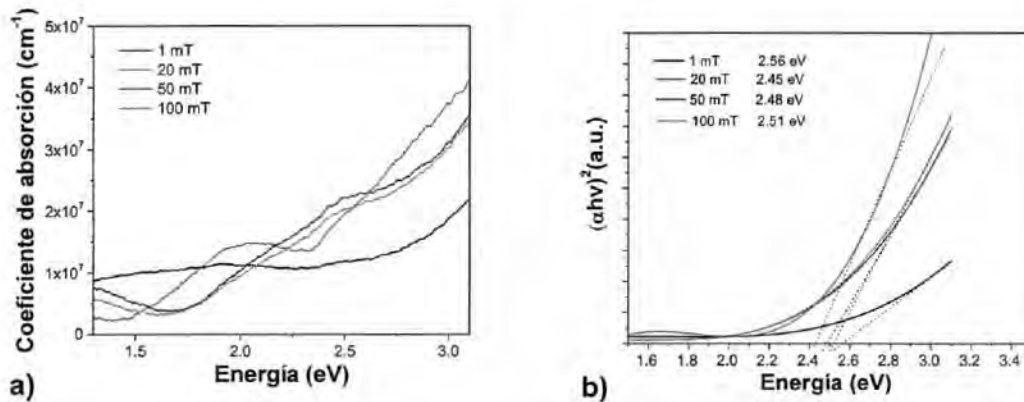


Figura 3.3.4.2 Coeficiente de absorción (a) y $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ de ZnTe (b).

De acuerdo con los resultados de caracterización óptica, los valores de energía de la banda prohibida corresponden a 2.56, 2.43, 2.48 y 2.51 eV para las películas delgadas obtenidas a 1, 20, 50 y 100 mTorr, respectivamente. Además, se puede observar que los valores de energía de la banda prohibida presentan un comportamiento inversamente proporcional al valor de los tamaños de partículas y granos. En este estudio, los valores más altos de energía de la banda prohibida corresponden a los valores más bajos de cristalitas y tamaños de grano. En un sólo átomo de un material (por ejemplo, semiconductor), el valor de la energía de la banda prohibida es igual a la distancia entre el estado fundamental y el primer estado excitado, mientras que en los materiales a granel ambos niveles se amplían. Cuando

aumentan el grosor y el tamaño de grano, un espacio de banda prohibida más pequeño debe esperarse, como se observa en el presente trabajo. Finalmente, las películas de ZnTe obtenidas a 20 mTorr mostraron el valor más bajo de la banda de energía y su absorbancia es mayor, estas características pueden dar como resultado una transición electrónica a niveles de energía más altos y la generación de portadores de carga móvil, produciendo un corriente eléctrica cuando se aplica un campo eléctrico.

3.4 Conclusiones

Las películas delgadas de ZnTe fueron depositadas mediante la técnica PLD a 1, 20, 50 y 100 mTorr. De acuerdo con este estudio, aunque la presión exhibe una influencia no lineal en los comportamientos estructurales y ópticos de las películas de ZnTe, permiten modulación de propiedades y características de ZnTe incluyendo morfológica, estructural y óptica. La razón de este comportamiento no lineal es la existencia de un proceso de resputtering que ocurre durante el depósito de láser pulsado. Las películas delgadas obtenidas corresponden a depósitos estequiométricos, nanoestructurados, uniformes y monofásicos de ZnTe con una fuerte orientación preferencial en el plano (111). Las películas depositadas a 20 mTorr exhibieron las mejor características morfológicas y estructurales, tales como: mayor espesor, mayor tamaño de cristal y grano, menor estrés y menor densidad de dislocaciones; así como, el menor valor de banda prohibida y mayor absorbancia en longitudes de onda menor a 800 nm. Finalmente, las películas delgadas de ZnTe con propiedades mencionadas, pueden encontrar posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, tales como, fotodetectores.

Referencias

- [1]. K. Yoshino, A. Memon, M. Yoneta, K. Ohmori, H. Saito, M. Ohishi, Optical characterization of the ZnTe pure-green LED. *Phys. Stat. Sol. (b)* **229**, 977–980 (2002).
- [2]. J. Li, T.R. Ohno, C.A. Wolden, The impact of different metallization layers on CdTe solar cells contacted with ZnTe:Cu buffer layers, Photovoltaic Specialists conference (PVSC) IEEE 43rd, pp. 1474–1479 (2016).
- [3]. S.-W. Han, Local structural properties in the terahertz semiconductor Zn_{1-x}Cd_xTe. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 6303 (2003).
- [4]. J.H. Chang, J.S. Song, K. Godo, T. Yao, M.Y. Shen, T. Goto, ZnCdTe/ZnTe/ZnMgSeTe quantum-well structures for the application to pure-green light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 566–568 (2001).
- [5]. T. Ishizaki, T. Ohtomo, A. Fuwa, Structural, optical and electrical properties of ZnTe thin films electrochemically deposited from a citric acid aqueous solution. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 255–260 (2004).
- [6]. K.S. Aqili, Z. Ali, A. Maqsood, Optical and structural properties of two-sourced evaporated ZnTe thin films. *Appl. Surf. Sci.* **167**, 1–11 (2000).
- [7]. E. Przewdziecka, E. Dynowska, W. Paszkowicz, W. Dobrowolski, H. Kepa, C.F. Majkrzak, T.M. Giebultowicz, E. Janik, J. Kossut. MnTe and ZnTe grown on sapphire by molecular beam epitaxy. *Thin Solid Films.* **516**, 4813–4818 (2008).
- [8]. B. Kotlyarchuk, V. Savchuk, Investigation of ZnTe thin films grown by pulsed laser deposition method. *Phys. Stat. Sol. (b)* **244**, 1714–1719 (2007).
- [9]. T. Mahalingam, V.S. John, G. Ravi, P.J. Sebastian, Microstructural characterization of electrosynthesized ZnTe thin films. *Cryst. Res. Technol.* **37**, 329–339 (2002).
- [10]. G.I. Rusu, P. Prepelita, R.S. Rusu, N. Apetroaie, G. Oniciuc, A. Amariei, On the structural and optical characteristics of zinc telluride thin films. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **8**, 922–926 (2006).
- [11]. A. Mondal, S. Chaudhuri, A.K. Pal, Optical properties of ZnTe films. *Appl. Phys. A* **43**, 81–84 (1987).

- [12]. C.M. Rouleau, D.H. Lowndes, M.A. Staruss, S. Cao, A.J. Pedraza, D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, L.F. Allard, Effect of ambient gas pressure on pulsed laser ablation plume dynamics and ZnTe film growth. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **397**, 119–124 (1996).
- [13]. K.S. Lee, G. Oh, E.K. Lim, Growth of p-type ZnTe thin films by using nitrogen doping during pulse laser deposition. *J. Korean Phys. Soc.* **67**, 672–675 (2015).
- [14]. G.K. Rao, K.V. Bangera, G.K. Shivakumar, The effect of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of vacuum deposited ZnTe thin films. *Vacuum* **83**, 1485–1488 (2009).
- [15]. N.W. Park, W.Y. Lee, J.E. Hong, T.H. Park, S.G. Yoon, H. Im, H.S. Kim, S.K. Lee, Effect of grain size on thermal transport in post-annealed antimony telluride thin films. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 1–9 (2015).
- [16]. Y. Kawamoto, Y. Tanaka, K. Ishizaki, M. De Zoysa, T. Asano, S. Noda, Structural optimization of photonic crystals for enhancing optical absorption of thin film silicon solar cell structures. *IEEE Photonics J.* **6**, 4700110–4700110 (2014).
- [17]. T.M. Razykov, S.Z. Karazhanov, A.Y. Leiderman, N.F. Khusainova, K. Kouchkarov, Effect of the grain boundaries on the conductivity and current transport in II–VI films. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **90**, 2255–2262 (2006).
- [18]. B. Ghosh, D. Ghosh, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal, Growth of ZnTe films by pulsed laser deposition technique. *J. Alloys Compd.* **541**, 104–110 (2012).
- [19]. E. Bacaksiz, S. Aksu, N. Ozer, M. Tomakin, A. Ozcelik, The influence of substrate temperature on the morphology, optical and electrical properties of thermal-evaporated ZnTe thin films. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 1566–1572 (2009).
- [20]. W. Promnopas, T. Thongtem, S. Thongtem, ZnTe semiconductor/polymer gel composited electrolyte for conversion of solar energy. *J. Nanomater.* **2014**, 1–6 (2014).
- [21]. S. Chander, M.S. Dhaka, Impact of thermal annealing on physical properties of vacuum evaporated polycrystalline CdTe thin films for solar cell applications. *Phys. E* **80**, 62–68 (2016).

Capítulo 4. Caracterización estructural, óptica y eléctrica de películas delgadas de ZnTe dopadas con Cu

4.1 Introducción

El Teluro de Zinc (ZnTe) es un semiconductor del grupo II-VI, que ha ganado considerable interés en los últimos años debido a sus aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. El ZnTe es un semiconductor de tipo *p* con una estructura de zinc-blenda, una constante reticular de 6.1037 Å, un espacio de banda directa de 2.26 eV a temperatura ambiente [1], una temperatura estequiométrica de 286 ° C y un punto de fusión de 1295 ° C. Las aleaciones de ZnTe se pueden usar efectivamente como materiales de ventana en celdas solares de heterounión. Las películas delgadas de ZnTe se han utilizado en la estructura de celdas solares en tándem, que utiliza CdZnTe como material absorbente y para la fabricación de la estructura del pozo cuántico CdZnTe / ZnTe [2]. El estudio del ZnTe dopado es importante para fabricar dispositivos complementarios (que sean de tipo *p*), paneles flexibles [3], transistores de película delgada (TFT) [4], nanohilos [5] y diodos emisores de luz [6]. Debido a sus posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, se han realizado muchos trabajos para determinar las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de ZnTe [7] [8].

El ZnTe ha sido dopado con diferentes materiales para mejorar sus propiedades semiconductoras, aumentar la concentración de portadores de carga y disminuir la resistividad. Dichos materiales son en su mayoría aceptores del grupo V como son: N, P, As, Sb y Bi; aunque también se han utilizado elementos de otros grupos como Cu y Ga. El ZnTe ha sido dopado con Sb por evaporación térmica [9], Ga y Ga₂O₃ por co-evaporación térmica

[10], y Cu por QBD con diferentes concentraciones de soluciones de Cu (NO₃) 2-3H₂O [11]. En este trabajo, el Teluro de Zinc se dopó con Cu usando la técnica de co-depósito de láser pulsado de acuerdo con el método presentado para dopar sulfuro de cadmio en la referencia [12]. El depósito por láser pulsado permite un control preciso del espesor de las capas hasta el nivel atómico para formar una estructura nano laminada al depositar secuencialmente dos materiales, en este caso se han utilizado blancos de ZnTe y Cu₂Te. Por lo tanto, variando el grosor de capa de cada componente, es posible controlar la cantidad de dopantes en las películas resultantes sin cambiar el grosor general de la pila. En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas de ZnTe dopadas y no dopadas.

4.2 Detalles experimentales

Las películas dopadas (ZnTe: Cu) y no dopadas (ZnTe) se depositaron mediante técnica de depósito de láser pulsado usando un sistema Neocera Pioneer 180 PLD y 99.99% de objetivos de ZnTe y Cu₂Te proporcionados por Testbourne Ltd. Se usaron portaobjetos de vidrio como substratos. Antes del proceso de depósito, los portaobjetos de vidrio se limpiaron en acetona, isopropanol y agua desionizada en condiciones de ultrasonido y se secaron con una pistola de nitrógeno. Para obtener películas uniformes con el espesor deseado y el nivel de dopaje requerido, es muy importante establecer los parámetros adecuados durante el proceso de depósito. Por lo tanto, la cámara de depósito se evacuó a una presión base de 1×10^{-7} Torr antes de cada deposición y luego se relleno con argón de ultra alta pureza a una presión de 20 mTorr. Se usó un láser excimer KrF con una longitud de onda de 248 nm y una duración de pulso de 20 ns para pulverizar los objetivos. Para todos los depósitos, la tasa de fluencia del láser fue de 0.9 J/cm² y la frecuencia de 6 Hz. Las películas dopadas se depositaron después del depósito secuencial que constaba de tres etapas, como en el trabajo desarrollado por Hernández et al [12]. La primera etapa comenzó con el depósito de una capa delgada, de aproximadamente 1-2 nm, de ZnTe como material huésped. La segunda etapa consistió en el depósito de una capa de menos de 1 nm del material dopante, Cu₂Te, y la tercera etapa consistió nuevamente en el depósito de una capa delgada del material huésped (ZnTe). Finalmente, se realizó la repetición de un cierto número de ciclos de la segunda y tercera

etapa hasta que se alcanzó el espesor deseado. Para controlar eficazmente el grosor es muy importante conocer la velocidad de depósito y, para los materiales dopantes, se desean tasas de deposición más bajas para permitir el control del dopaje. El número de disparos se ajustó dependiendo de la velocidad de depósito de cada objetivo, la relación para el ZnTe fue de 0.0065 nm / disparo y para el Cu₂Te 0.0046 nm / disparo. Se compararon cinco muestras, descritas en la Tabla 4.2.1, donde (S0) es para ZnTe sin dopar y para ZnTe dopado con Cu es (S1, S2, S3, S4) variando el número de disparos por ciclo de cada material para modificar la concentración de Cu. El espesor para todas las películas depositadas se obtuvo del orden de 165-200 nm.

Tabla 4.2.1 Número de disparos de láser por ciclo para obtener películas de ZnTe sin dopar y dopado con Cu.

Muestra	ZnTe	Cu ₂ Te
	No. de disparos/no. de ciclos	No. de disparos/no. ciclos
S0	25000/1	
S1	301/100	9/99
S2	352/100	18/99
S3	342/100	36/99
S4	320/100	72/99

Después del depósito y con el propósito de difundir el cobre sobre el material semiconductor, las muestras dopadas fueron calentadas a 300 °C en una atmósfera de Nitrógeno (N₂) durante 30 minutos en un sistema de horno atmosférico Thermco MiniBrute de cuatro pilas. Esta temperatura ha sido reportada en [11] donde las muestras dopadas con Cu, presentaron la mejor homogeneidad.

La estructura cristalina se identificó utilizando un difractómetro de rayos X Rigaku Ultima III con una radiación Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm). Se realizó un escaneo XRD θ -2 θ para todas las mediciones con una constante $\omega = 1^\circ$ para evitar el efecto del substrato en los patrones

de XRD. El análisis químico cuantitativo se llevó a cabo por XPS para determinar la composición elemental de las películas. La transmitancia UV-vis se evaluó usando un espectrofotómetro Ocean Optics y el software Spectra Suite y las mediciones obtenidas de la transmitancia se usaron para calcular las energías de banda prohibida para cada muestra.

La resistividad eléctrica, la movilidad, el tipo de portador y la concentración de portadores se obtuvieron con mediciones de efecto Hall en un sistema Lakeshore 8404 sobre substratos de vidrio de 1 cm² usando el método de Van der Pauw.

4.3 Resultados y discusión

En este apartado se realiza el análisis de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización estructural, química, óptica y eléctrica, además se establece una correlación entre los mismos, para posteriormente definir las conclusiones generales de los experimentos debido al dopaje de ZnTe con Cu.

4.3.1. Caracterización estructural y química

La Figura 4.3.1.1 muestra los patrones de XRD de películas delgadas de ZnTe no dopadas y dopadas con diferente cantidad de contenido de Cu. El perfil de XRD en el primer recuadro corresponde a las muestras no calentadas y el segundo muestra el perfil de las muestras calentadas.

Todos los picos de difracción en el patrón XRD en el primer recuadro indican que las muestras son policristalinas, que pertenecen a la fase cúbica de zinc-blende (JCPDS n. ° 15-0746, ZnTe, Teluro de zinc, policristalino, $a = b = c = 6.103\text{Å}$, $2\theta = 25.226^\circ$) fuertemente orientado en el plano (111), 25.2° de 2θ . Mientras que, en el segundo recuadro para las muestras calentadas aparecen algunos picos que indican un exceso de Te, todos estos resultados están de acuerdo con los presentados por Gowrish K. Rao et. al. [13].

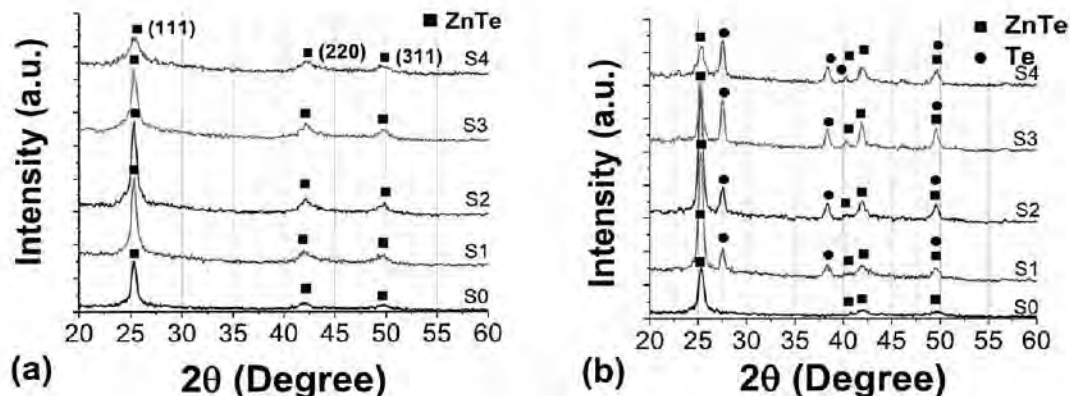


Figura 4.3.1.1 Patrones XRD de películas de ZnTe (a) películas sin calentar, (b) películas calentadas.

En la Figura 4.3.1.1 se pueden observar que, al agregar diferentes concentraciones de Cu en el ZnTe, no cambia la estructura cúbica y no aparece fase secundaria para el Cu. Por otro lado, las muestras calentadas, preservaron los mismos picos del ZnTe intrínseco pero con menor intensidad y, adicionalmente, aparecieron nuevos picos; en 27.53° y 38.33° para las muestras 1 y 2, en 40.4° para la muestra 3 y en 23° y 46° para la muestra 4 en los planos (101), (102), (110), (100) y (003) respectivamente, de acuerdo con la cantidad de Cu añadida y todos corresponden al Te.

La explicación es que después del calentamiento, ocurre el proceso de difusión y el Cu reemplaza los átomos de Zn en la red cristalina, porque los radios iónicos efectivos del Cu (73 pm) son más pequeños que los átomos de Zn (75 pm) [15]. Podemos ver que el Cu dopante cambia la estructura cristalina de ZnTe, donde, los nuevos picos corresponden al Telurio metálico, y esto se puede explicar porque cuando el cobre se difunde de la capa de Teluro de cobre, el telurio aparece solo y se identifica como exceso por XRD.

La anchura a media altura (FWHM) de los picos de difracción de las películas dopadas y calentadas, disminuyen con los contenidos de Cu, lo que ilustra que el dopado con Cu puede influir considerablemente en la cristalinidad del ZnTe. El FWHM es inversamente proporcional al tamaño del cristalito y puede estar relacionado con la naturaleza policristalina de las películas delgadas [15]. El efecto de la concentración de Cu sobre el tamaño del

crystalito de las películas se determinó mediante la fórmula de Debye-Sherrer, dada por la ecuación (3.2.1) mostrada anteriormente.

Los valores de ZnTe intrínseco y dopado con Cu para las muestras calentadas se resumen en la Tabla 4.3.1.1. Estos resultados implican que el tamaño de cristalito de las películas delgadas policristalinas aumenta al incrementar el contenido de Cu como se muestra en la Fig. 4.3.1.1.

Tabla 4.3.1.1 Principales parámetros cristalográficos para películas calentadas ZnTe y ZnTe:Cu.

Muestra	Razón de disparos. 100 ciclos de ZnTe 99 ciclos de Cu ₂ Te	Longitud de onda para calcular el espaciamiento $d = 1.54056\text{Å}$ (Cu/K-alpha1) λ	FWHM (rad)	Posición del pico de difracción 2θ en grados	Promedio de tamaño de cristal (nm)	Distancia Interplanar d (nm)
S0	ZnTe 25000/1	0.152	0.611	25.235	13	0.35125
S1	ZnTe/Cu ₂ Te 301/9	0.152	0.501	25.267	16	0.35192
S2	ZnTe/Cu ₂ Te 352/18	0.152	0.468	25.278	17	0.35204
S3	ZnTe/Cu ₂ Te 342/36	0.152	0.448	25.297	18	0.35178
S4	ZnTe/Cu ₂ Te 320/72	0.152	0.433	27.535	19	0.32367

Los resultados anteriores indican que el dopado con Cu afecta la calidad de cristalización de las películas depositadas, el contenido de Cu puede regularse ajustando adecuadamente el número de disparos del láser sobre el objetivo dopante y el grosor de la capa de ZnTe.

Los átomos dopantes reemplazan los sitios de Zn en el material huésped y éstos cambian a otro punto en la red, resultando en un aumento del tamaño del cristalito [15]. La Figura 4.3.1.2 muestra la relación entre la concentración de Cu y el tamaño de la cristalita.

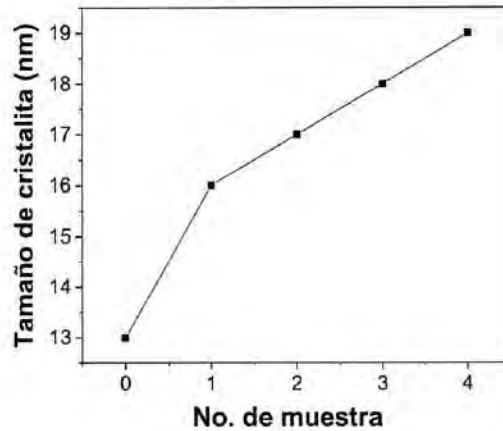


Figura 4.3.1.2 Relación entre el tamaño de la cristalita y la concentración de Cu en el ZnTe

La ubicación del pico (111) cambia a ángulos más altos a medida que aumenta el contenido de Cu, relacionado con el estrés inducido por los intersticiales de Cu y la incorporación sistemática de los iones de Cu en el sitio de la red Zn sin cambiar su estructura cristalina cúbica, de acuerdo con los resultados mostrados en [16].

Se realizó un análisis XPS a cada muestra, el contenido de átomos se calculó mediante la fórmula:

$$A\% = \frac{a}{\alpha} / \left(\frac{a}{\alpha} + \frac{b}{\beta} + \frac{c}{\gamma} \right) \quad (4.4.1)$$

Donde:

A% es el porcentaje del átomo A, (A es el átomo presente),

a, b y c son las áreas de los picos de cada elemento obtenido después de la deconvolución.

α , β , y γ representan el factor de sensibilidad de cada elemento que son mostrados en la Tabla 4.3.1.2.

Tabla 4.3.1.2 Factores de sensibilidad usados para el análisis por XPS.

Element	O	C	Te	Zn	Cu
Factor de Sensitividad (FS)	0.733	0.314	5.85	2.186	2.626

El contenido de átomos y la relación catión-anión se muestran en la tabla 4.3.1.3, estos valores fueron obtenidos mediante el análisis del espectro a través de un proceso de deconvolución.

Tabla 4.3.1.3 Contenido de átomos en ZnTe sin dopar y dopado obtenido por XPS.

No.	% Zn	% Te	% Cu	%Zn/%Te
S0	50	50	0	1
S1	55.33	44.06	0.61	1.25
S2	54.31	44.23	1.46	1.22
S3	54.57	43.71	1.72	1.24
S4	52.24	44.30	3.46	1.17

4.3.2. Caracterización óptica

Las propiedades ópticas de las muestras de ZnTe se obtuvieron mediante espectroscopia UV-visible. La Figura 4.3.2.1 presenta la gráfica de transmitancia en el rango de longitud de onda de 200-1000 nm. Se puede observar un comportamiento de transmisión diferente entre las muestras dopadas con y sin calentamiento; por ejemplo, en λ de 1000 nm, las películas no calentadas muestran valores de transmitancia de 30% a 80%, pero en las muestras calentadas estos valores van del 5% al 40%. Se observa un desplazamiento hacia el rojo en las muestras calentadas, la muestra intrínseca presenta un valor del 50%, todo esto puede explicarse en términos del incremento del coeficiente de extinción debido al incremento en la cantidad de cobre en el material absorbente.

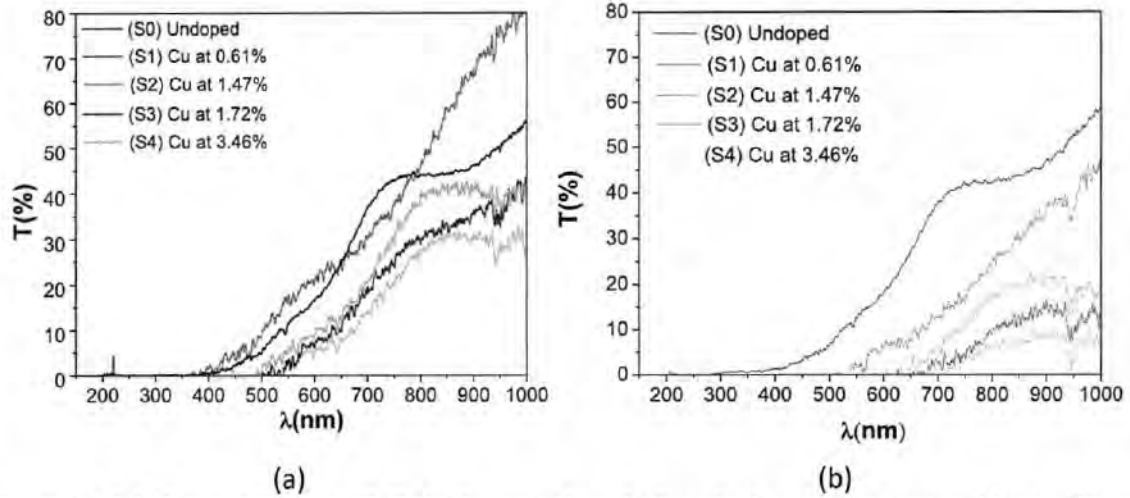


Figura 4.3.2.1 Transmisión para ZnTe intrínseco y dopado depositado a temperatura ambiente y 20 mT, (a) depositado, (b) después del recocido.

Los valores de energía de banda prohibida se calcularon trazando $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ (energía de fotones) y extrapolando la porción lineal de la gráfica al eje $h\nu$, como se describe en la referencia [17] la Figura 4.3.2.2 muestra estas gráficas.

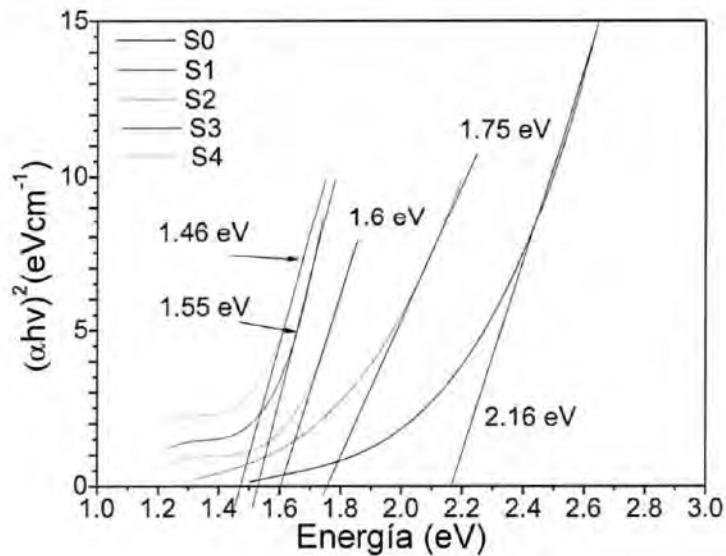


Figura 4.3.2.2 Valores de energía de banda prohibida de las muestras recocidas.

La banda prohibida del ZnTe dopado depende de la concentración de cobre y varía de 2.16 a 1.46 eV para las muestras recocidas, esto se puede observar en la Figura 4.3.2.3. La

disminución del valor de la banda prohibida, podría estar relacionada con el efecto de reducción de banda prohibida (BGN) que es uno de los parámetros físicos más importantes encontrados en el dopaje medio y alto y se atribuye a la aparición de una banda de impurezas formada por los estados de impurezas traslapadas [18], esto se debe al incremento en la concentración de portadores p que se traduce en una reducción de la distancia entre los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia.

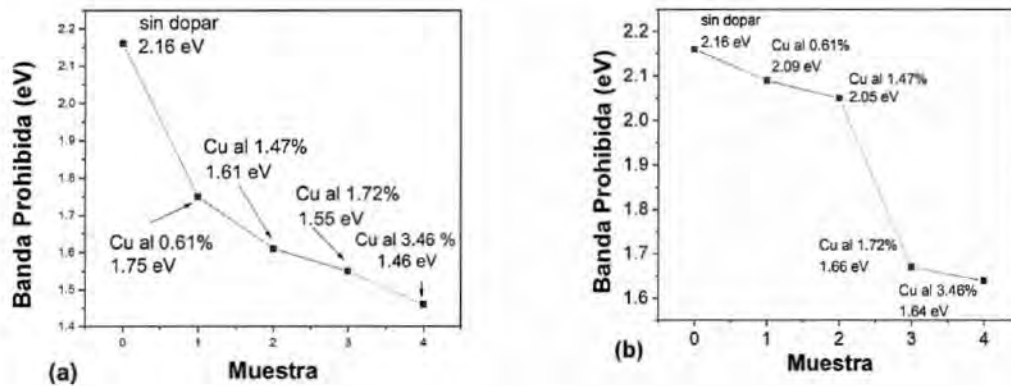


Figura 4.3.2.3 Efecto de la incorporación del Cu en ZnTe sobre la banda prohibida (a) con recocido y (b) sin recocido.

4.3.3. Caracterización eléctrica

La técnica de Efecto Hall, nos permite obtener diversos parámetros eléctricos como: resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$), movilidad ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$), concentración de portadores ($1/\text{cm}^3$) y el tipo de material n o p , entre otros.

En la Tabla 4.3.3.1 se presentan los resultados del efecto Hall; la concentración de portadores para el ZnTe sin dopar fue del orden de $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, mientras que para el ZnTe dopado varía de 3.8×10^{15} a $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, para todas las muestras el método Hall determinó un comportamiento de tipo p , indicando resultados confiables entre 95 y 100%. La resistividad

de las películas disminuye según la concentración de Cu. La baja tasa de depósito del Cu₂Te permite un mejor control de la concentración de portadores al variar el número de disparos por ciclo de depósito. Los parámetros de depósito y el contenido dopante no afectan fuertemente la movilidad Hall esta varió de 0.148 hasta 2.2 cm²/V·s.

En la Figura 4.3.3.1 se muestra la relación entre la resistividad y la concentración de portadores con la cantidad de cobre añadida en las películas dopadas. A medida que el contenido de Cu aumenta en las películas de ZnTe, el tamaño de la cristalita aumenta ligeramente como se muestra en el análisis de XRD, por lo que la densidad de los límites de las cristalitas disminuye y esta característica puede generar menos carga acumulada en las interfaces y disminuir la resistencia, aunque la resistividad disminuye principalmente por el aumento en la concentración de portadores. Para las muestras dopadas, la razón de disparos corresponde a una repetición de 100 ciclos para el ZnTe y 99 para el Cu₂Te.

Tabla 4.3.3.1 Mediciones obtenidas por efecto Hall.

ZnTe dopado. Depositado a 20 mT y temperatura ambiente y posteriormente recocido a 300 °C			
Muestra	Razón de disparos de ZnTe/ Cu ₂ Te	Concentración de portadores [1/cm ³]	Resistividad [$\Omega \cdot \text{cm}$]
S0	25000/0	3.51×10^{13}	1.64×10^5
S1	301/9	3.83×10^{15}	7.01×10^3
S2	352/18	1.15×10^{16}	5.91×10^3
S3	342/36	3.76×10^{18}	2.11
S4	320/72	1.25×10^{19}	2.20×10^{-1}

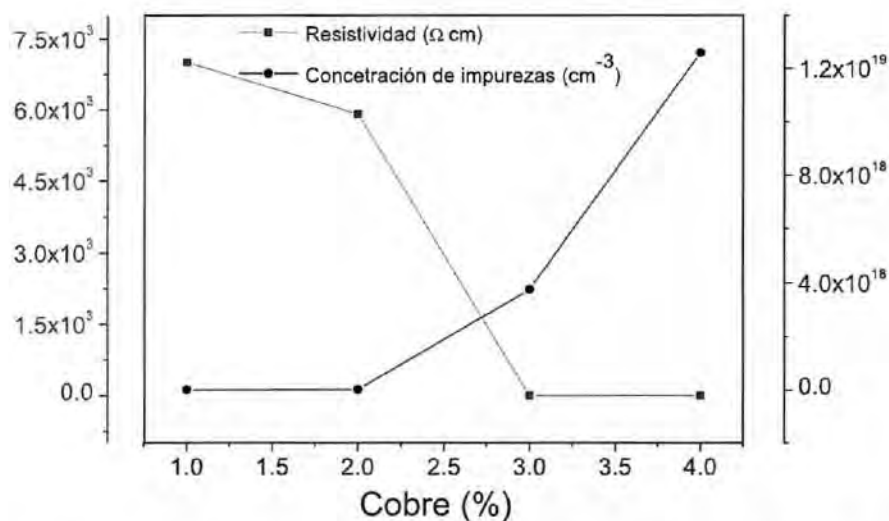


Figura 4.3.3.1 Resistividad y concentración de portadores en función de cobre añadido.

4.4 Conclusiones

El depósito por láser pulsado (PLD) es una técnica versátil que permite establecer condiciones muy controlables en los procesos de depósito de materiales y obtener películas delgadas dopadas a través de rutinas de co-depósito, controlando el ultra alto vacío (UHV), la temperatura, el gas ambiental, y principalmente la tasa de depósito. Las películas depositadas de ZnTe: Cu mostraron estructuras cúbicas sin picos de impurezas de Cu y las muestras con mayor cantidad de Cu₂Te mostraron nuevos picos correspondientes al exceso de Te. Las características ópticas como el nivel de banda de energía prohibida, el tamaño de la cristalita y el parámetro de red se modularon con la incorporación de Cu. La energía de banda prohibida mostró un desplazamiento al espectro de frecuencias del color rojo con valores de 2.16 a 1.41 eV, ya que la concentración de Cu varió de 0.61 a 3.46 %. La cristalinidad y la calidad de interfaz de las películas pudieron mejorarse considerablemente con el Cu añadido como se observa en los resultados de XRD. La resistividad disminuye 3 órdenes de magnitud mientras que la concentración de portadores aumenta 4 órdenes de magnitud de 3.8 x 10¹⁵ a 1.2 x 10¹⁹.

Referencias

- [1] Sachin D.Kshirsagar, M.GhanashyamKrishna, SuryaP.Tewari. Optical characteristics of wurtzite ZnTe thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 1002–1007.
- [2] J.H. Chang, J. S. Song, K. Godo, T. Yao, M. Y. Shen and T. ZnCdTe/ZnTe/ZnMgSeTe quantum-well structures for the application to pure-green light-emitting devices.
- [3] V. Palekis, D. Shen, D. Hodges, S. Bhandaru, E. Stefanakos \ D. L. Morell and C. S. Ferekides. Structural properties of CdTe and ZnTe Thin films deposited on flexible foil substrates. 978-1-4244-5892-9. 201 0 IEEE.
- [4] G. Lastra, A. Olivas, J.I. Mejía, M.A. Quevedo-López. Thin-films and transistors of p-ZnTe. *Solid-State Electronics* 116 (2016) 56–59.
- [5] Zhe Liu, Gui Chen, Bo Liang, Gang Yu, Hongtao Huang, Di Chen, and Guozhen Shen. Fabrication of high-quality ZnTe nanowires toward high-performance rigid/flexible visible light photodetectors. 2013 Optical Society of America. OCIS code (260.5150) Photoconductivity.
- [6] A. E. Rakgshani. S. Thomas. Nitrogen Doping of ZnTe for the preparation of ZnTe/ZnO light-emitting diode. *J. Mater Sci* (2013) 48:6386-6392
- [7] Akram K.S.Aqili, ZulfiqarAli, Asghari Maqsood. Characterization of zinc telluride thin films deposited by two-source technique and post-annealed in nitrogen ambient. *Journal of Crystal Growth* 317 (2011) 47–51.
- [8] Donguk Kim, Kimoon Park, Songjun Lee, Bongyoung Yoo. Electrochemical synthesis of ZnTe thin films from citrate bath and their electrical properties with incorporation of Cu. *Materials Chemistry and Physics* 179 (2016) 10-16.
- [9] N. Romeo, G. Sberveglieri, L. Tarricone, J Vidal, A. Wojtowicz. Electrical properties of Sb-Doped ZnTe Thin Films. *Phys. Sta. sol.* 47, 371.
- [10] Di Wu, Yang Jiang, Xudong Yao, Yajing Chang, Yugang Zhang, Yongqiang Yu, Zhifeng Zhu, Yan Zhang, Xinzheng Lan and Honghai Zhong. Construction of crossed

heterojunctions from p-ZnTe and n-CdSe nanoribbons and their photoresponse properties. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 6547

[11] G. Lastra, P.A.Luque, M.A.Quevedo-Lopez, A.Olivas. Electrical properties of p-type ZnTe thin films by immersion in Cu solution. *Materials Letters* 126 (2014), 271–273.

[12] N Hernandez-Como, F Berrellez-Reyes, R Mizquez-Corona, O Ramirez-Esquivel, I Mejia and M Quevedo-Lopez. CdS-based p-i-n diodes using indium and copper doped CdS films by pulsed laser deposition. *Semicond. Sci. Technol.* 30 (2015) 065003 (7pp)

[13] Gowrish K. Rao, Kasturi V. Bangera, G.K. Shivakumar. Studies on the photoconductivity of vacuum deposited ZnTe thin films. *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 1357–1360]

[14] Kaye&Laby Tables of Physical & Chemical Constants. National Physical Laboratory.

[15] Qeemat Gul, M.Zakria, Taj Muhammad Khan, Arshad Mahmood, Amjid Iqbal. Effects of Cu incorporation on physical properties of ZnTe thin films deposited by thermal evaporation. *Materials Science in Semiconductor Processing* 19(2014)17–23

[16] Fikry El Akkad and Yaser Abduraheem. Morphology, electrical, and optical properties of heavily doped ZnTe:Cu thin films. *Journal of Applied Physics* 114, 183501 (2013)

[17] B. Ghosh, D. Ghosh, S. Hussain I, R. Bhar, A.K. Pal. Growth of ZnTe films by pulsed laser deposition technique

[18] Ahmed Shaker, Abelhalim Zekry. A New and Simple Model for Plasma- and Doping-Induced Band Gap Narrowing. *Journal of Electron Devices*, Vol. 8, 2010, pp. 293-299.

Capítulo 5. Diodos de unión *p-n* basados en estructuras de CdS/ ZnTe:Cu fabricados por co-depósito por láser pulsado

5.1 Introducción

El sulfuro de cadmio (CdS) y el Teluro de zinc (ZnTe) son semiconductores compuestos de los grupos IIB-VIA. Las películas de sulfuro de cadmio (CdS) dopado y no dopado son necesarias para la optoelectrónica, fotovoltaica y tecnologías complementarias de óxido de metal y semiconductor. En particular, las películas delgadas de tipo *n* de CdS se usan ampliamente como una capa de ventana en heterounión para celdas solares [1]. Existen diferentes técnicas para obtener películas de CdS no dopadas y dopadas, como es el depósito por de baño químico [2], la electrodeposición [3] y la pirólisis por pulverización [4]. En este trabajo, el CdS sin dopar se utiliza como capa tipo *n* del diodo *p-n* y es depositado por PLD.

Por otro lado, el ZnTe tiene una estructura de zinc-blenda con una constante de red de 6.1037Å, una banda de energía prohibida directa de 2.26 eV a temperatura ambiente [5] y un punto de fusión de 1295 °C. Se ha utilizado en la fabricación de varias y diferentes estructuras como son los diodos de heterounión *p-ZnTe / n-ZnSe* y *p-ZnTe / CdTe* y se han preparado por depósito al vacío para la caracterización eléctrica [6] [7] obteniendo un factor de idealidad de 2.84 y 2.79 respectivamente. También se han fabricado uniones *p-i-n* de CdTe / ZnTe crecidas con haz molecular epitaxial [8] para aplicaciones fotovoltaicas, dirigiendo el estudio hacia la descripción de la presencia de defectos eléctricamente activos que afectan la eficiencia del dispositivo. En [9] se presenta una caracterización electroóptica de diodos Shottky de Ti / Au-ZnTe con puntos cuánticos de CdTe. La fabricación y caracterización

eléctrica detallada de diodos de heterounión de película delgada n -Si / p -ZnTe se presentan en [10].

De acuerdo con la literatura disponible, se han desarrollado pocos estudios relacionados con la fabricación de diodos de heterounión con los materiales ZnTe y CdS. En la referencia [11] se presentan resultados sobre estudios de electroluminiscencia realizados a uniones de estos materiales fabricados por la técnica de vapor epitaxial. Mientras que en [12] se informa sobre la fabricación de estas uniones dopadas con Ag y Te por medio de la técnica de co-evaporación para utilizarlas en un sistema fotovoltaico. No se informa sobre la concentración de portadores lograda mientras que la eficiencia máxima reportada es del 60%

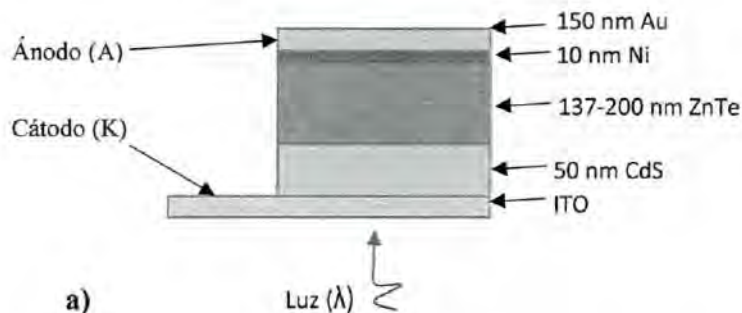
El ZnTe es naturalmente de tipo p y se ha dopado por diferentes métodos y varios materiales con el propósito de reducir sus valores eléctricos, como la resistencia de la película, la resistividad y la resistencia de contacto específica. En general, los elementos dopantes más utilizados para aumentar la concentración de portadores de tipo p son los aceptores del grupo VA de la tabla periódica, principalmente: N, P, As, Sb y Bi. Aunque también se han utilizado elementos de otros grupos como Cu y Ga. El ZnTe ha sido dopado con Sb por evaporación térmica [13], Ga y Ga₂O₃ por co-evaporación térmica [14], y Cu por QBD con diferentes concentraciones de soluciones de Cu (NO₃)₂·3H₂O [15].

Las propiedades eléctricas de las películas delgadas depositadas al vacío, dependen en gran medida de su composición y de los parámetros de depósito. Previamente en la segunda etapa del trabajo de tesis, se investigaron las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas de ZnTe dopadas y no dopadas. Se dopó al Teluro de zinc con diferente concentración de cobre, a través de la técnica de co-depósito por PLD usando un blanco de Cu₂Te y se encontró que la energía de la banda prohibida, exhibía un cambio al infrarrojo cercano de 2.16 a 1.41 eV ya que la concentración de Cu varió de la siguiente manera: 0.61, 1.47, 1.72 y 3.46%, la resistividad disminuyó 3 órdenes de magnitud mientras que la concentración de portadores aumentó 4 órdenes de magnitud de 3.8×10^{15} a 1.2×10^{19} cm⁻³.

En el presente capítulo, se presentan los resultados obtenidos sobre el comportamiento de los fotodiodos de películas delgadas $p-n$ con CdS como la capa de tipo n y el ZnTe con diferentes concentraciones de portadores como la capa de absorción tipo p . Dado que el rendimiento del detector está fuertemente influenciado por las características de la unión $p-n$, es deseable saber cómo la concentración de los portadores de las capas constituyentes influye en las propiedades del dispositivo. En esta etapa, se investigó las características eléctricas y ópticas de las uniones CdS/ ZnTe:Cu como una función de la concentración de huecos. La concentración de portadores de la capa de ZnTe se controló mediante la velocidad de depósito del Cu₂Te sobre la película de ZnTe, usando la técnica de co-depósito por PLD. Se fabricaron tres conjuntos de diodos con diferentes áreas de contacto considerando: ZnTe sin dopar y ZnTe dopado con dos valores de concentración de Cu: 0.61% y 3.46%.

5.2 Detalles experimentales

Las uniones $p-n$ de los dispositivo de CdS/ZnTe:Cu se depositaron usando la técnica de co-depósito por láser pulsado. La estructura de capas de los diodos estudiados fue la siguiente: una capa de 50 nm de espesor de CdS tipo n depositado sobre el sustrato ITO, una capa absorbente de ZnTe:Cu entre 137 y 200 nm de espesor y para realizar las mediciones eléctricas, se formó un contacto óhmico en la parte superior, con 10 nm de Ni y 150 nm de Au depositados por evaporación de haz de electrones. La Figura 5.2.1 muestra detalles y dimensiones de la estructura.



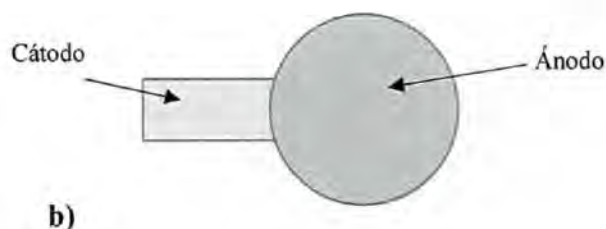


Figura 5.2.1 a) Sección transversal de la estructura del fotodiodo. b) Vista superior del fotodiodo). (No está a escala)

Las ventanas y las capas absorbentes se depositaron de acuerdo con la secuencia representada en la Figura 5.2.2, que consistió en cuatro etapas, como en el trabajo desarrollado por Hernández et al. [16]. La primera etapa comenzó con el depósito de la capa de CdS en el sustrato de ITO, en la segunda etapa se depositó una capa delgada de ZnTe de aproximadamente 1-2 nm sobre la capa de CdS. La tercera etapa consiste en el depósito de una capa de menos de 1 nm del material dopante Cu_2Te y la cuarta etapa consiste nuevamente en el depósito de una capa delgada del material huésped (ZnTe). Finalmente, la repetición de un cierto número de ciclos de la tercera y cuarta etapa se realiza hasta que se alcanza el espesor deseado. La tasa de depósito para el CdS fue de 0.0134 nm / disparo, para el ZnTe 0.0055 nm / disparo y para el Cu_2Te 0.0033 nm / disparo. En la Tabla 5.2.1 se muestra la relación y el espesor de tres dispositivos, donde el conjunto de dispositivos D1 corresponde a la estructura CdS/ ZnTe con ZnTe intrínseco y los conjuntos D2 y D3 corresponden a la estructura CdS/ZnTe:Cu con diferente nivel de dopado del ZnTe según el porcentaje de cobre en la muestra, esto es 0.61% y 3.46% respectivamente.

Tabla 5.2.1 Condición de depósito y espesor de capa, disparos/nm.

Dispositivos	Tasa de depósito (disparos/ciclos)	Grosor (nm)			
		ZnTe	Cu_2Te	CdS	Total
D1	(25000/1)/(3740/1)	137.5	0	50.16	187.66
D2	(301/100)/(9/99)/(3740/1)	165.55	2.94	50.16	218.65
D3	(320/100)/(72/99)/(3740/1)	176	23.52	50.16	249.68

Para la difusión del Cu, después del depósito, las muestras dopadas se sometieron a un proceso de calentamiento a 300 °C en una atmósfera de N₂ durante 30 min en un sistema de horno atmosférico MiniBrute de cuatro pilas.

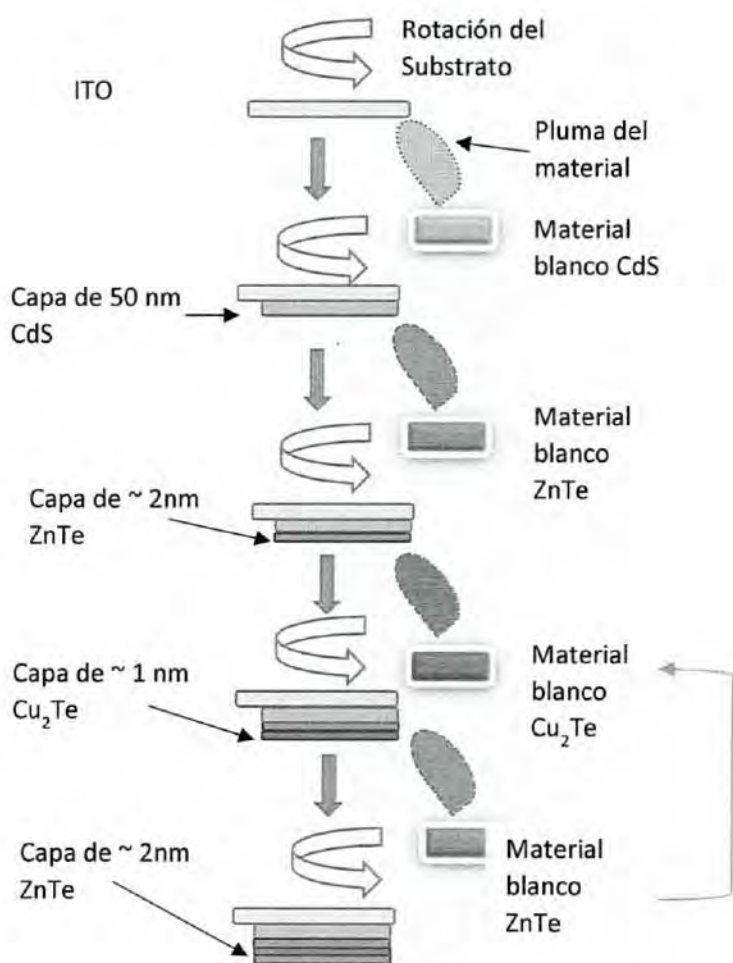


Figura 5.2.2 Procedimiento de depósito.

Con el procedimiento descrito anteriormente, se fabricaron tres conjuntos de fotodiodos con contactos circulares y con diámetros de: 50, 100, 200, 300, 400 y 500 μm .

La transmitancia de la película UV-vis se evaluó utilizando el software SPECTRA SUITE y el espectrofotómetro OCEAN OPTICS. La energía de banda prohibida del material se calculó trazando $(\alpha h\nu)^2$ contra a $h\nu$ (energía fotónica) y extrapolando la porción lineal de la gráfica al eje $h\nu$, como se describe en [17]. El análisis químico cuantitativo se llevó a cabo por PHI 5000 VERSAPROBE-II XPS para determinar el porcentaje de concentración de los elementos.

Para la caracterización de las respuestas eléctrica y óptica, se investigaron las propiedades fotovoltaicas y las características espectrales de la fotocorriente de los dispositivos respectivamente. Se tomaron medidas de corriente-voltaje (I-V) y capacitancia-voltaje (C-V) en una estación de sonda CASCADE SUMMIT 11741B-H mientras que las características de longitud de onda y fotocorriente ($I_{ph} - \lambda$) fueron medidas a temperatura ambiente con el uso de un sistema implementado para ese propósito. La figura 5.2.3 muestra esta configuración, donde la potencia óptica de la lámpara se midió con un medidor de potencia y energía PM100USB usando el sensor S121C.

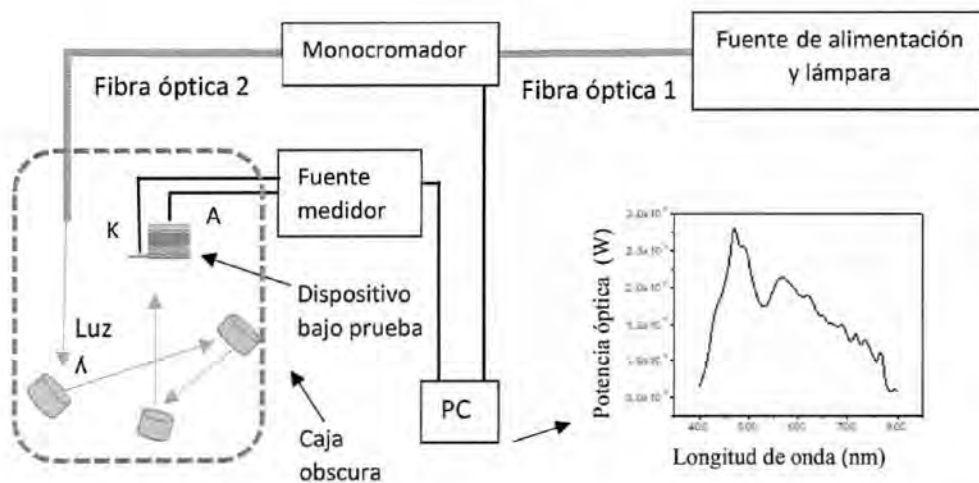


Figura 5.2.3 Sistema para la medición de la foto-respuesta

5.3 Resultados y discusión

La concentración de portadores de la capa de absorción obtenida mediante efecto Hall se presenta en la Tabla 5.3.1, todas las muestras fueron de tipo *p*. El dispositivo D1 corresponde al ZnTe sin dopar, y en los dispositivos D2 y D3, el Teluro de Zinc se dopa con cobre al 0.61% y al 3.46%, respectivamente. La capa de ventana CdS presentó una concentración de portadores de $5.26 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Tabla 5.3.1 ZnTe sin dopar y dopado depositado por PLD a 20 mT.

DISPOSITIVO	CAPA ACTIVA	CONCENTRACIÓN DE PORTADORES [CM ⁻³]	RESISTIVIDAD [Ω·CM]
D1	ZnTe	3.51×10^{13}	1.64×10^{05}
D2	ZnTe:Cu	3.83×10^{15}	7.01×10^{03}
D3	ZnTe:Cu	1.25×10^{19}	2.20×10^{-01}

5.3.1. Caracterización óptica de las capas de ventana CdS y absorbente ZnTe

La estructura mostrada en la Figura 5.3.1.1 corresponde a la ventana y la capa de absorción, en la parte superior está el ZnTe para el diodo D1 y ZnTe:Cu para los diodos D2 y D3.



Figura 5.3.1.1 Estructura de CdS/ ZnTe:Cu sobre el sustrato ITO.

La figura 5.3.1.2 muestra las curvas de caracterización óptica, aquí se observa claramente que la transmitancia es inversamente proporcional a la concentración de cobre en la capa de absorción. A 600 nm la transmitancia cambia de 24.67, 14.87 y 7.2% y a 1000 nm cambia de 70.41, 44.51 y 32.72% para los diodos D1, D2 y D3 respectivamente, de acuerdo con el aumento de cobre de 0, 0.61 y 3.46%, esto puede ser explicado en términos del incremento del coeficiente de extinción, debido al aumento en la cantidad de cobre en el material absorbente.

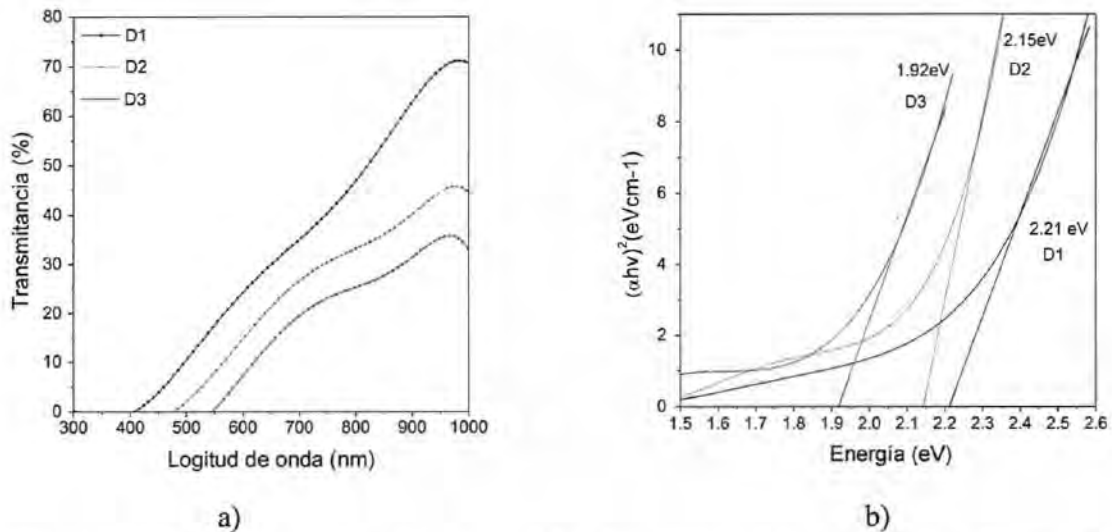


Figura 5.3.1.2 a) Transmitancia y b) energía de banda prohibida de las estructuras ZnTe: Cu₂Te / CdS con diferente concentración de Cu.

La energía de banda prohibida calculada de las tres estructuras presenta el mismo comportamiento; esto es, a medida que aumenta el cobre, el margen de banda prohibida disminuye de 2.21, 2.15 y 1.92 eV. La disminución del valor de energía podría estar relacionada con el fenómeno de estrechamiento de la banda prohibida (BGN) que es uno de los parámetros físicos más importantes encontrados en el dopaje medio y alto y se atribuye al surgimiento de una banda de impurezas formada por los estados de impureza superpuestos. [18], esto se debe al incremento en la concentración de portador p que se traduce en una

reducción de la distancia entre los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia.

5.3.2. Caracterización eléctrica del dispositivo

En esta sección, se analizan las características de la corriente y la capacitancia en función de la tensión.

A) Curvas características I-V

La figura 5.3.2.1 muestra el comportamiento de rectificación; en a) las características de I-V en escala lineal y en b) densidad de corriente-voltaje (J-V) en una escala semilogarítmica. Las mediciones corresponden a diodos con un contacto de diámetro de 100, 200 y 300 μm de cada dispositivo (D1, D2 y D3), todas las pruebas se realizaron en condiciones de oscuridad.

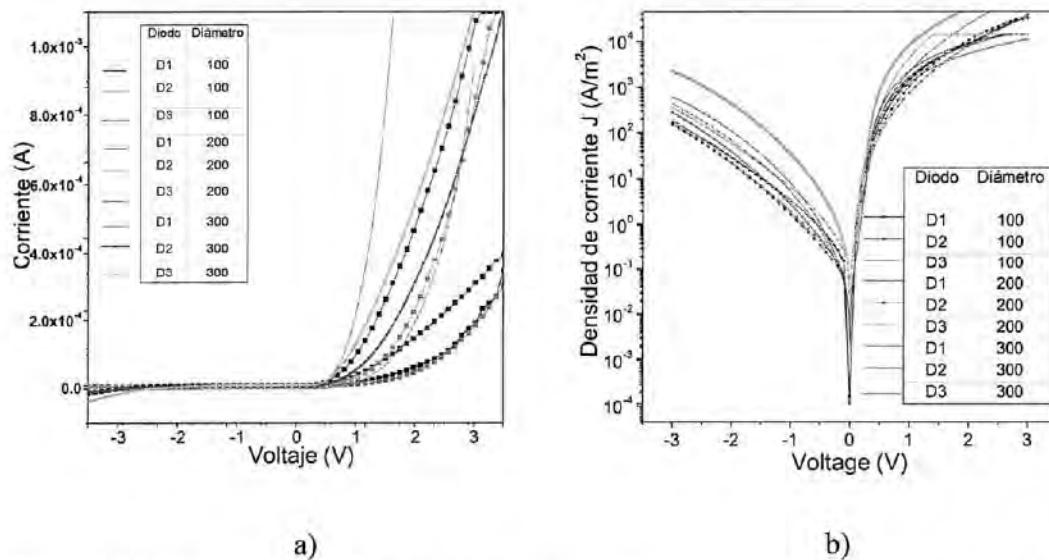


Figura 5.3.2.1 Características I-V de D1, D2 y D3 con diferentes áreas de contacto en condiciones de oscuridad.

De la figura a) se puede observar que los tres dispositivos (D1, D2 y D3) presentan el comportamiento típico de la unión rectificadora, es decir; no conduce en polarización inversa

mientras que, en directa, con pequeñas variaciones de voltaje se genera un incremento exponencial en la corriente, estas características denotan la existencia de una unión rectificadora. En la región de polarización directa, se nota una diferencia en la rapidez de la variación de la corriente; los diodos D2 y D3 tienen un comportamiento muy similar cuando sus contactos presentan un diámetro de 200 y 300 μm , mientras que para contactos de 100 μm son los diodos D1 y D2 los que presentan un comportamiento muy semejante. De la gráfica b) puede observarse que el orden de rectificación para los tres dispositivos es muy similar y es de aproximadamente tres órdenes de magnitud. Las diferencias anteriores pueden ser explicadas por la magnitud de la corriente de fuga; pues, para una alimentación inversa de -1V, el diodo D3 presenta una corriente de fuga de 40 nA, mientras que los diodos D2 y D1 tienen una corriente de fuga de 15 y 27 nA respectivamente. Por otro lado, el diodo D3 presenta la mayor concentración de portadores y menor valor de resistividad.

La respuesta I-V de un dispositivo real en la región de baja polarización se puede modelar usando la ecuación de diodo:

$$I = I_0 \left[e^{\frac{q(V-IR_s)}{nKT}} - 1 \right] \quad (5.3.2.1)$$

donde:

I es la densidad de corriente en directa

I_0 es la corriente de saturación

q es la carga electrónica

R_s es la resistencia en serie

n es el factor de idealidad

K es la constante de Boltzmann

T es la temperatura en Kelvin

Si se considera que el valor de la resistencia en serie R_s es despreciable y además que el término exponencial es mucho mayor a 1 para valores de voltaje $V > KT/q$, se obtiene la siguiente aproximación:

$$I = I_0 \left[e^{\frac{qV}{nKT}} \right] \quad (5.3.2.2)$$

Esta ecuación puede modelarse como una ecuación de la recta calculando el logaritmo, quedando expresada como:

$$\text{Log}(I) = \text{Log}(I_0) + \frac{q}{2.3nKT} V \quad (5.3.2.3)$$

De acuerdo con las anteriores ecuaciones, se considera la figura 5.3.2.2 para evaluar el factor de idealidad n y la corriente de saturación I_0 . Sólo son tomados en cuenta los tres diodos con el contacto de área de $100 \mu\text{m}$ de diámetro.

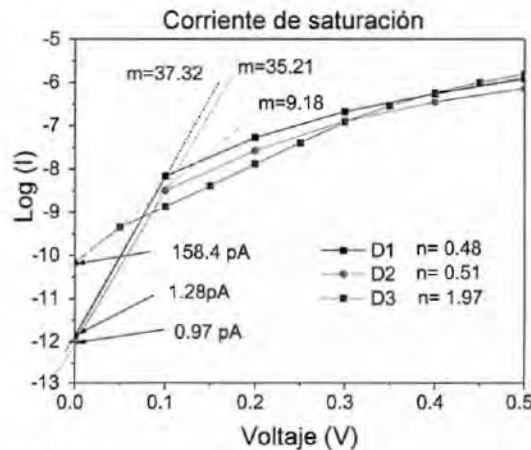


Figura 5.3.2.2 Comportamiento I-V de los dispositivos D1, D2 y D3.

La pendiente y la intersección de la línea ajustada a esta región arrojan los valores de n e I_0 , respectivamente [19]. Un dispositivo gobernado totalmente por corriente de difusión tendrá $n = 1$ (diodo ideal), mientras que un dispositivo dominado por recombinación tendrá $n = 2$ y si $n = 2/3$ indicará recombinación de Auger, evidentemente, el factor de idealidad de estos diodos es diferente al del diodo ideal. El factor de idealidad obtenido para D3 sugiere que el mecanismo de transporte consiste en defectos de túnel asistido por recombinación de electrón-hueco convencional, mientras que para los diodos D1 y D2 predomina la

recombinación de Auger. La concentración de portadores obtenidas por mediciones de efecto Hall fueron del orden de 10^{13} , 10^{15} y 10^{19} cm^{-1} , para los dispositivos D1, D2 y D3 respectivamente y es conocido que el valor del factor de idealidad y el de la corriente de saturación permanecen constantes para niveles de concentración menores a 10^{17} cm^{-1} y aumentan cuando la concentración de dopado se incrementa por encima de este valor o bien la temperatura se disminuye [20], lo cual explica los valores obtenidos para estos parámetros. Los valores se muestran en la Tabla 5.3.2.1. El voltaje de encendido se presenta en la Figura 5.3.2.3.

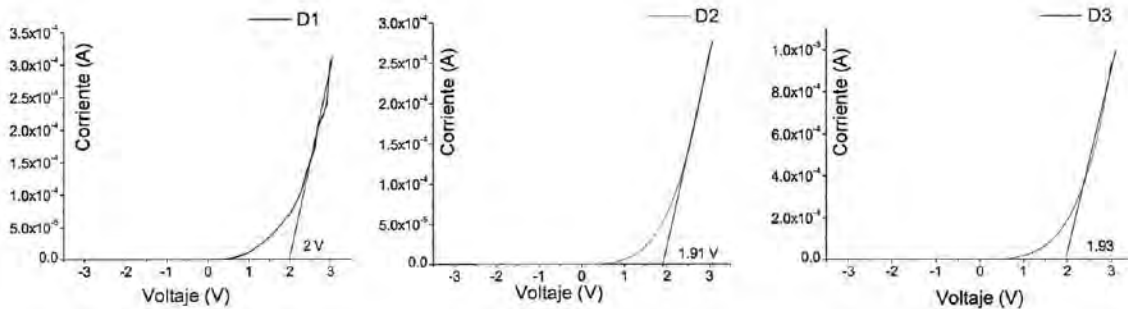


Figura 5.3.2.3 Voltaje de encendido D1, D2 and D3.

La resistencia en serie R_s puede ser obtenida de la Ecuación (5.3.2.1) expresándola en la forma de transconductancia (g_m) y reescribiéndola en forma de la ecuación de la recta; $y = mx + b$.

$$g_m = \frac{dI}{dv} \quad (5.3.2.4)$$

$$\frac{g_m}{I} = \frac{q}{nKT} - \frac{qR_s}{nKT} g_m \quad (5.3.2.5)$$

donde:

g_m es la transconductancia.

q es la carga del electrón.

n es el factor de idealidad

K es la constante de Boltzman.

T es la temperatura en grados Kelvin

R_s es la resistencia en serie.

De la ecuación (5.3.2.4), la condición $\frac{gm}{I} = 0$, representa la intersección de la curva de transconductancia con el eje horizontal (V) de donde se obtiene el valor de R_s utilizando la intersección de la recta de la porción lineal de la transconductancia con el eje V (denominado como V_x) y R_s se obtiene como $1/V_x$. La transconductancia y el valor de R_s , se muestran en la Figura 5.3.2.4.

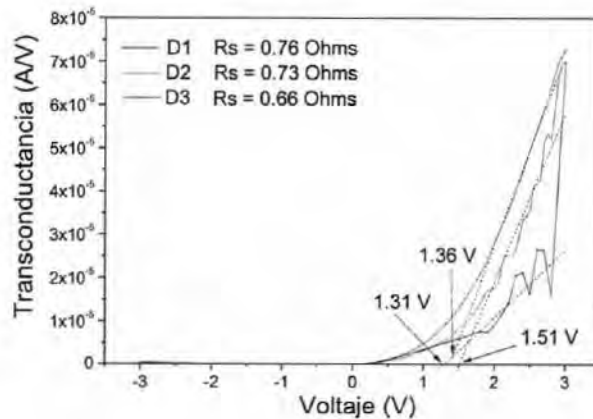


Figura 5.3.2.4 Curva de transconductancia y valor de R_s de los dispositivos D1, D2 y D3.

De acuerdo con [21] el factor de idealidad es inversamente proporcional al valor de la resistencia en serie, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos. La Tabla 5.3.2.1 muestra los valores de los parámetros mencionados.

Tabla 5.3.2.1 Parámetros eléctricos obtenidos a partir de los datos de la curva V-I.

Diodo	Diámetro de contacto (μm)	Resistencia Serie R_s (Ω)	Voltaje de encendido V_t (V)	Factor de Idealidad n	Corriente de Saturación I_0 (pA)	Corriente de fuga I_k a -1V (nA)
D1	100	0.76	2	0.48	1.28	27
D2	100	0.73	1.91	0.51	0.97	15
D3	100	0.66	1.93	1.87	158	40

B) Curvas características C-V

La Figura 5.3.2.5 muestra las características de C-V en el rango de -2 a 0 V de cada dispositivo medido a 1 MHz de frecuencia. Como era de esperarse, se puede observar que el dispositivo con la capa absorbente intrínseca presenta el valor de capacitancia más bajo que varía de 3.4 a 3.7 pF mientras que el dispositivo con mayor concentración de portadores presenta los valores más altos de 13 a 14 pF.

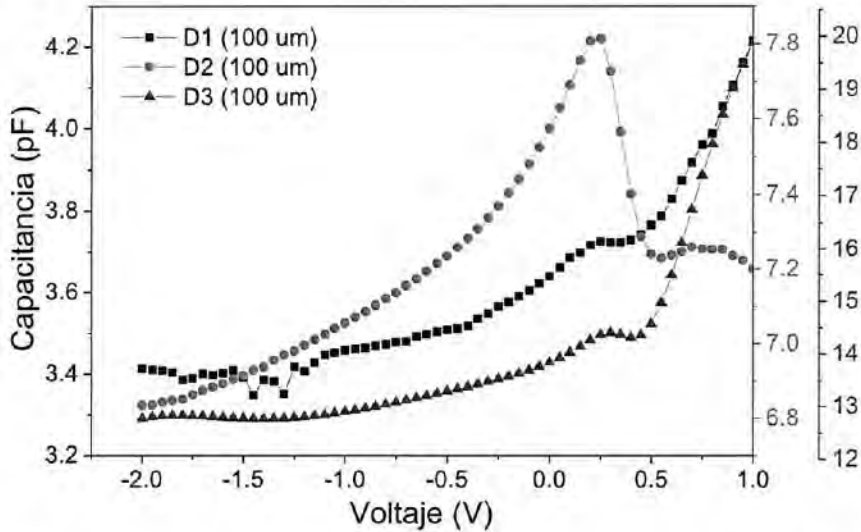


Figura 5.3.2.5 Comportamiento de la capacitancia a 1MHz, dispositivos D1, D2 y D3.

La distribución de las cargas en la zona de agotamiento de la unión $p-n$ conforman un capacitor de placas paralelas, el valor de la capacitancia es función del voltaje aplicado y fundamentalmente depende de la permitividad de los materiales de cada capa así como de sus concentraciones, dado que en los diodos estudiados sólo se varía la concentración de portadores en la capa p , y de acuerdo con la ecuación de capacitancia (2.7.1.10) mostrada en el capítulo 2, entonces se cumple que a mayor concentración de portadores, mayor será el valor de la capacitancia generada.

La relación C^{-2} -Voltaje y la capacitancia normalizada por el área del diodo, se muestran en la Figura 5.3.2.6, la parte lineal de la capacitancia normalizada se puede ajustar a la expresión:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi}-V)}{q\epsilon_s\epsilon_0 N} \quad (5.3.2.6)$$

Por otro lado,

$$\frac{d}{dv} \left(\frac{1}{C^2} \right) = \frac{2}{q\epsilon_s\epsilon_0 N} \quad (5.3.2.7)$$

Donde:

V_{bi} es el voltaje autoconstruido

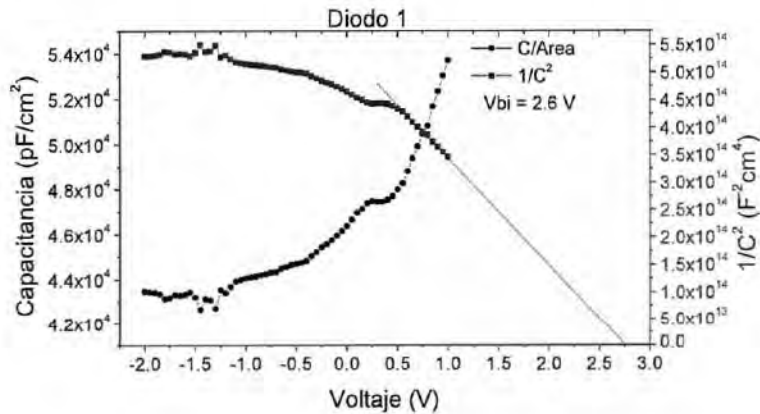
q es la carga del electrón

ϵ_s es la permitividad relativa (10.4 a temperatura ambiente)

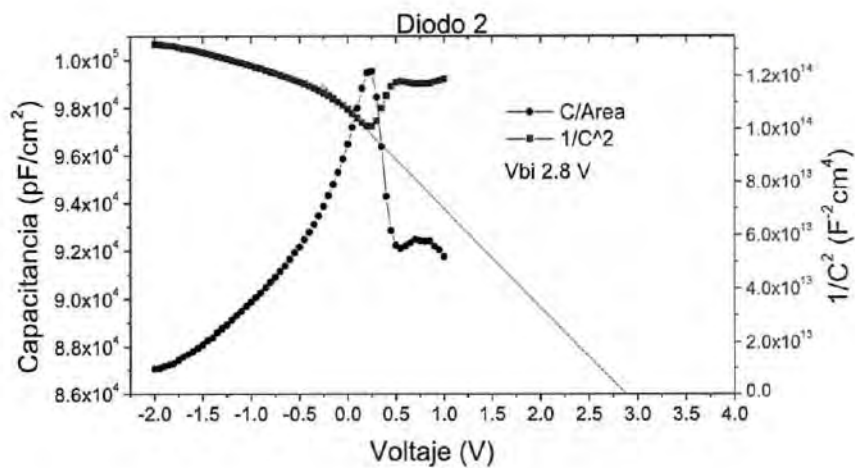
ϵ_0 es la permitividad en el vacío ($8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$)

N es la concentración del aceptor ionizado en la capa de agotamiento

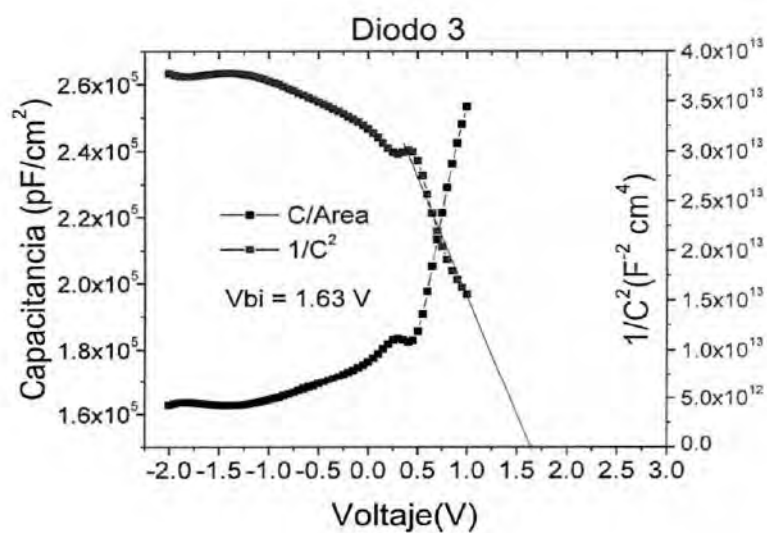
Por la ecuación (5.3.2.6), se puede obtener V_{bi} ; cuando la tensión de polarización directa aumenta, $1/C^2$ disminuye y alcanza su valor mínimo en el voltaje autoconstruido. La extensión de la curva $(1/C^2)$ -Voltaje a $1/C^2 = 0$ proporciona el valor del voltaje autoconstruido [22]. Por otro lado, a partir de la ecuación (5.3.2.7) la concentración (N) de portadores se determinó a partir de la pendiente del gráfico. La Tabla 5.3.2.2 muestra los valores correspondientes.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.3.2.6 Capacitancia normalizada y $1/C^2$ versus voltaje a 1 MHz a) Diodo D1, b) Diodo D2, c) Diodo D3.

Tabla 5.3.2.2 Parámetros obtenidos a partir de la capacitancia.

Dispositivo	Parámetros de los diodos.					
	Ancho de la zona de agotamiento (nm)		Voltaje autoconstruido (V)	Concentración de portadores calculados (1/cm ³)	Concentración de portadores medidos por efecto Hall (1/cm ³)	Campo eléctrico máximo, E_{max} (V/Cm)
	A 0 V	A -0.4 V				
Diodo 1	198.5	205	2.9	8.1×10^{14}	3.51×10^{13}	28.21×10^6
Diodo 2	95.43	99	2.8	4.7×10^{15}	3.83×10^{15}	62.87×10^6
Diodo 3	52.22	54	1.6	7.5×10^{15}	1.25×10^{19}	57.47×10^6

Considerando la expresión de neutralidad de carga:

$$X_n N_d = X_p N_a \quad (5.3.2.8)$$

Donde:

X_n y X_p son el ancho de la zona de agotamiento en la región n y p respectivamente.

N_d y N_a son la concentración de huecos y electrones respectivamente.

y dado que la concentración de portadores en la capa n es mayor a la de la capa p , entonces, la región de agotamiento se localiza prácticamente en el lado del tipo p por lo que el valor obtenido para N corresponde a la capa de absorción ZnTe.

El ancho de la zona de agotamiento (w_d) mostrado en la tabla 5.3.2.2 fue evaluada usando:

$$w_d = \frac{eS \cdot \epsilon_0}{C_0} \quad (5.3.2.9)$$

donde C_0 es la capacitancia normalizada a cero volts.

El campo eléctrico máximo es obtenido a partir de:

$$E = \frac{-2V_{bi}}{Wd} \quad (5.3.2.10)$$

De la tabla 5.3.2.2 se observa que el ancho de la zona de agotamiento es inversamente proporcional a la concentración de portadores lo que está de acuerdo con los modelos matemático (2.7.1.8) a (2.7.1.9) presentados en el capítulo 2 y que corresponden a una unión abrupta.

La gráfica de la relación $(1/C^2) - V$ en la Figura 5.3.2.7, presenta un comportamiento relativamente lineal lo cual indica que se forma una unión abrupta de entre el ZnTe y el CdS.

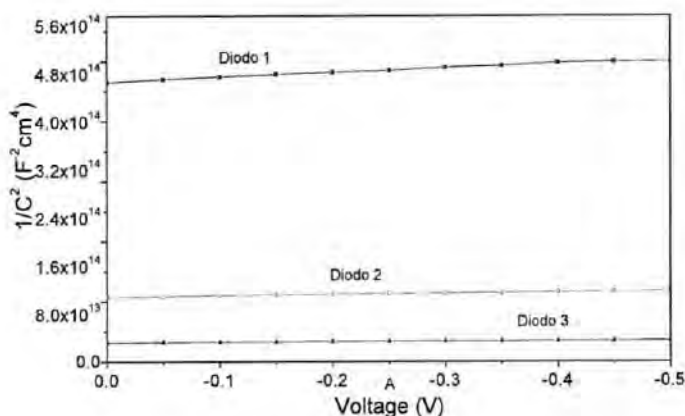


Figura 5.3.2.7 Comportamiento lineal de $1/C^2$.

5.3.3. Caracterización de la fotorespuesta

La foto respuesta de los dispositivos en un rango de 400 a 800 nm de longitud de onda se muestra en la Figura 5.3.3.1, donde se puede observar que los tres dispositivos presentan un máximo de foto corriente en el rango de 450 a 550 nm, los valores de la foto corriente de los tres dispositivos son directamente proporcionales a la concentración de portadores. En este experimento, los dispositivos estuvieron sujetos a una polarización de -0.25 mV.

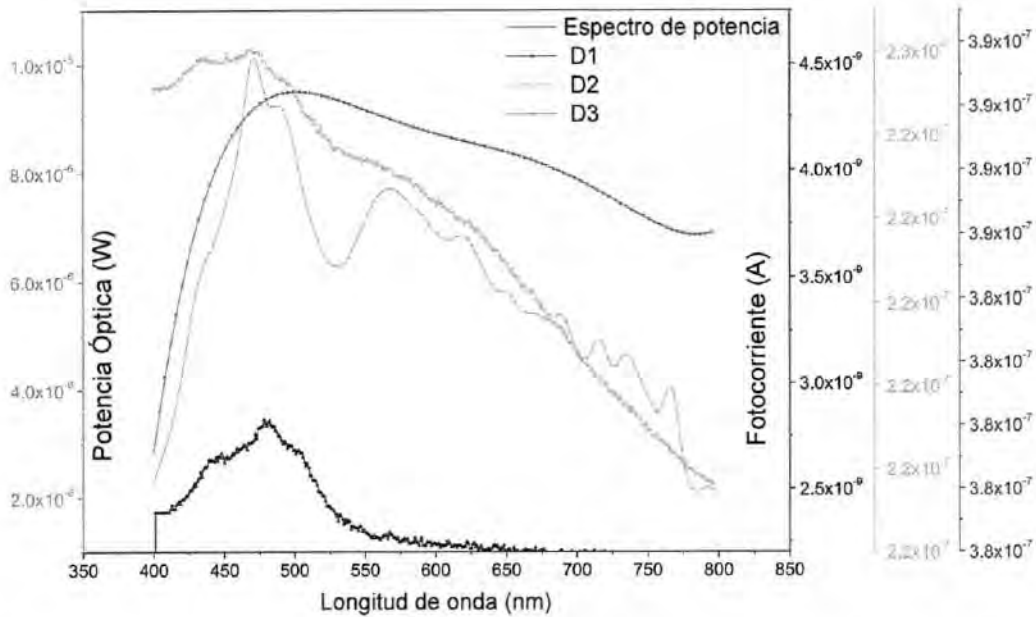


Figura 5.3.3.1 Foto respuesta de los dispositivos D1, D2 y D3 en polarización inversa de -0.25 mV en el rango de 400 a 800 nm.

Cuando se toma la medición de la foto corriente, el instrumento lee también la corriente de fuga, por ello, debe restarse para obtener solamente el valor de la corriente producida por la potencia óptica aplicada y poder calcular la responsividad (\mathcal{R}) en A/W.

$$\mathcal{R} = \frac{I_{ph}}{I_o} \quad (5.3.3.1)$$

Con $I_{ph} = I_{phm} - I_{lk}$

Donde:

I_{ph} es la foto corriente generada

I_o es la potencia óptica

I_{phm} es la foto corriente medida

I_{lk} es la corriente de fuga

La Figura 5.3.3.2 muestra los valores de la responsividad considerando una excitación luminosa en el rango de 470 a 560 nm, la máxima respuesta para los tres dispositivos se da a

una longitud de onda de 529 nm (2.34 eV) que corresponde al verde en el espectro visible, este valor de energía es mayor a los valores de energía de banda prohibida obtenidos en el apartado 5.3.1 como era de esperarse, para hacer posible la formación de pares electrón-hueco, sin embargo; teóricamente se esperaría que la energía mínima necesaria del fotón (longitud de onda) para producir pares electrón-hueco corresponda a los valores de energía de banda prohibida de cada dispositivo (2.21, 2.15 y 1.92 eV), sin embargo se requieren 2.34 eV para generar la mayor foto respuesta, esto es porque no todos los fotones recolectados por el dispositivo son convertidos en pares electrón-hueco, esta conversión depende de la eficiencia del dispositivo. Por otro lado, la respuesta espectral no cae abruptamente a cero para valores mayores a $\lambda = 529$ nm esto es debido a que el coeficiente de absorción disminuye para tales valores.

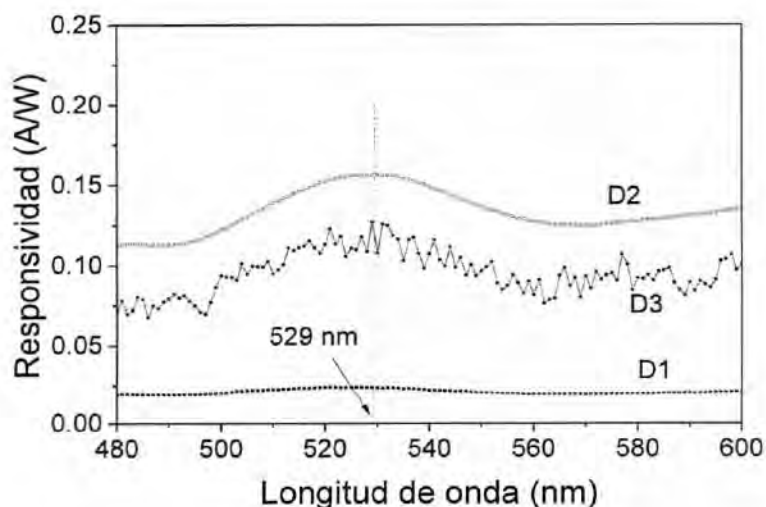


Figura 5.3.3.2 Respuesta espectral para los diodos D1, D2 y D3, Valor de responsividad.

Para calcular la eficiencia (η) correspondiente a $\lambda = 529$ nm se toma en cuenta el valor de la responsividad en dicha longitud de onda y se aplicó la siguiente expresión.

$$\eta = \frac{M}{N} \quad (5.3.3.2)$$

Donde M indica la cantidad de electrones y N la cantidad de fotones, calculados por:

$$M = \frac{I_{ph}}{q} \quad y$$

$$N = \frac{P}{\frac{hc}{\lambda}}$$

\mathcal{R} es el valor de la responsividad.

q es la carga del electrón

P es la potencia en W

$hc = 1.98 \times 10^{-25}$ en Jm

$\lambda = 529$ nm

En la tabla 5.3.3.1 se indican los valores de eficiencia cuántica obtenida para cada dispositivo para la longitud de onda indicada.

Tabla 5.3.3.1 Figuras de mérito: responsividad y eficiencia de los tres dispositivos.

Dispositivo	Responsividad (A/W)	Eficiencia (%)
D1	0.023	5.37
D2	0.156	36.4
D3	0.126	29.4

El dispositivo D1 contiene la capa ZnTe intrínseca y la concentración de portadores es la menor de los tres dispositivos, presenta la menor magnitud de fotorespuesta en todo el espectro óptico estudiado, además el valor de la corriente de fuga es el doble que la del diodo D2 de mayor eficiencia, por lo que para el diodo D1 se obtiene la menor eficiencia. El dispositivo D2 presenta la mayor generación de fotocorriente debido a que el valor de su corriente de fuga es el menor, por lo tanto, su eficiencia es la mayor de los tres dispositivos. Finalmente, el dispositivo D3, aunque presenta una magnitud de fotorespuesta muy similar al dispositivo D2, el valor de su corriente de fuga es el mayor de los tres.

5.4 Conclusiones

Se caracterizaron las propiedades ópticas y eléctricas de los fotodiodos de unión *p-n* cuya estructura es CdS/ ZnTe:Cu en función de la concentración de los huecos adicionados a la zona de absorción desde 10^{13} hasta 10^{19} cm^{-3} .

El análisis de la transmitancia de las películas que conforman las zonas de ventana y de absorción, indica que existe una relación inversamente proporcional entre ésta y la concentración de portadores en la zona de absorción tipo *p*, la energía de la banda prohibida es modulada a través de la concentración de portadores, observándose una disminución desde 2.21 hasta 1.92 eV a medida que se incrementó la concentración de huecos. Las curvas J-V muestran la rectificación de la corriente en 3 órdenes de magnitud, mientras que en la curva de I-V se muestra que los diodos con una mayor concentración de huecos presentan una mayor corriente de fuga en polarización inversa mientras que en directa, se observa una tasa de rectificación ligeramente diferente lo cual puede ser explicado por el hecho de que la resistencia decrece con el incremento de portadores. La corriente de fuga, y la resistencia en serie presentaron una variación significativa entre los diferentes diodos.

El análisis C-V reveló una unión abrupta con anchuras de agotamiento en el rango de 50 a 200 nm. La concentración de huecos en los diodos D1 y D2 determinada a partir de la pendiente de la gráfica $(1/C^2)$ -V es muy aproximada con la obtenida a partir de las mediciones de Hall, sin embargo, para el diodo D3 existe una diferencia de 3 órdenes de magnitud. Se obtuvieron factores de idealidad en el rango de 0.48 a 1.87 obedeciendo a los mecanismos de transporte de los portadores, dados por recombinación electrón-hueco y de Auger. Las mediciones de foto respuesta arrojaron una eficiencia cuántica de 5.37% para el dispositivo D1, 36.4% para D2 y 29.4% para D3 para el mismo valor de longitud de onda de 529 nm correspondiente al verde en el rango del visible. El dispositivo que presenta mejor eficiencia y el valor de corriente de fuga más bajo es el D2. Si los dispositivos quieren ser utilizados

como foto detectores; es decir trabajando en la región de polarización inversa, será muy conveniente reducir al máximo la corriente de fuga, lo cual puede ser posible en primera instancia, mediante la fabricación de los diodos por fotolitografía.

Referencias

- [1] R.K. Sharma, K. Jain, A.C. Rastogi, *Curr. Appl. Phys.* 3 (2003) 199.
- [2] A. V. Feitosa, M. A. R. Miranda, J. M. Sasaki, M. A. Araújo-Silva. A new route for preparing CdS thin films by chemical bath deposition using EDTA as ligand. *Braz. J. Phys.* Vol.34 no.2b Sao Paulo June 2004.
- [3] Alexey Izgorodin, Orawan Winther_Jensen, Bjorn Winther_Jensen and Douglas R. MacFarlane. CdS Thin-film electrodeposition from a phosphonium ionic liquid. *Physica Chemistry Chemical Physics*. July 2009.
- [4] Yilmaz, Salih. The investigation of spray pyrolysis grown CdS thin films doped with fluorine atoms. *Applied Surface Science*, 12/2015, Volumen 357.
- [5] Sachin D.Kshirsagar, M.Ghanashyam Krishna, Surya P.Tewari. Optical characteristics of wurtzite ZnTe thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 1002–1007.
- [6] Gowrish K. Rao , Kasturi V. Bangera, G.K. Shivakumar. Studies on vacuum deposited p-ZnTe/n-ZnSe heterojunction diodes. *Solid-State Electronics* 54 (2010) 787–790.
- [7] Gowrish K. Rao , Kasturi V. Bangera, G.K. Shivakumar. Studies on vacuum deposited p-ZnTe/n-ZnTe heterojunction diodes. *Solid-State Electronics* 56 (2011) 100-103.
- [8] E. Zielony, K. Olender, E. Płaczek-Popko, T. Wosinski, A. Racino, Z. Gumienny, G. Karczewski, and S. Chusnutdinow. Electrical and photovoltaic properties of CdTe/ZnTe n-i-p junctions grown by molecular beam epitaxy. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 115, 244501 (2014).
- [9] E. Zielony, E. Płaczek-Popko, P. Nowakowski, Z. Gumienny, A. Suchocki, G. Karczewski. Electro-optical characterization of Ti/Au/ZnTe Schottky diodes with CdTe quantum dots. *Materials Chemistry and Physics* 134 (2012) 821e828.
- [10] Gowrish K. Rao, Kasturi V. Bangera, G.K. Shivakumar. Fabrication and characterization of thermal evaporated n-Si/ p-ZnTe thin film heterojunction diodes. *Current Applied Physics* 13 (2013) 298e301.

- [11] Light-emitting diode of ZnTe-CdS heterojunctions. *Solid-State elements*. 1972. Vol 15, pp. 1387-1388. Pergamon Press.
- [12] F. Pfisterer and H.W. Schock. ZnTe-CdS THIN FILM PHOTOVOLTAIC CELLS. *Journal of Crystal Growth* 59 (1982) 432-439.
- [13] G. K. M. Thutupalli and S. G. Tomlin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 9, 1639 (1976).
- [14] Di Wu, Yang Jiang, Xudong Yao, Yajing Chang, Yugang Zhang, Yongqiang Yu, Zhifeng Zhu, Yan Zhang, Xinzheng Lan and Honghai Zhong. Construction of crossed heterojunctions from p-ZnTe and n-CdSe nanoribbons and their photoresponse properties. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 6547.
- [15] G. Lastra a,n, P.A.Luque a, M.A.Quevedo-Lopez b, A.Olivas c. Electrical properties of p-type ZnTe thin films by immersion in Cu solution. *Materials Letters* 126(2014)271–273.
- [16] N. Hernandez-Como, F Berrellez-Reyes, R Mizquez-Corona, O Ramirez-Esquivel, I Mejia and M Quevedo-Lopez. CdS-based p-i-n diodes using indium and copper doped CdS films by pulsed laser. *Semicond. Sci. Technol.* 30 (2015) 065003 (7pp).
deposition.
- [17] B. Ghosh, D. Ghosh, S. Hussain I, R. Bhar, A.K. Pal. Growth of ZnTe films by pulsed laser deposition technique.
- [18] Ahmed Shaker , Abelhalim Zekry . A New and Simple Model for Plasma- and Doping-Induced Band Gap Narrowing. *Journal of Electron Devices*, Vol. 8, 2010, pp. 293-299. *JED* [ISSN: 1682 -3427].
- [19] Vinay Kabra, Lubna Aamir and M. M. Malik. Low cost, p-ZnO/n-Si, rectifying, nano heterojunction diode: Fabrication and electrical characterization. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2014, 5, 2216-2221.
- [20] S.M. Sze. *Physics of semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 1999, pp. 266.
- [21] Poliana H. Bueno, Diogo F. Costa, Alexander Eick, André C. Carvalho, Davies W. L. Monteiro. The Behavior of Series Resistance of a P-N Junction: the Diode and the Solar Cell Cases. *Proc. of SPIE* Vol. 9743 97431F-2
- [22] Vinay Kabra, Lubna Aamir and M. M. Malik. Low cost, p-ZnO/n-Si, rectifying, nano heterojunction diode: Fabrication and electrical characterization. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014, 5, 2216–2221.

Capítulo 6. Conclusiones generales

El depósito por láser pulsado (PLD) es una técnica versátil que permite establecer condiciones muy controlables en los procesos de depósito de materiales y obtener películas delgadas dopadas a través de rutinas de co-depósito, controlando el ultra alto vacío (UHV), la temperatura, el gas ambiental, y principalmente la tasa de depósito.

De acuerdo con el estudio sobre el efecto de la presión de depósito sobre las propiedades del ZnTe pudo comprobarse que, aunque la presión exhibe una influencia no lineal en los comportamientos estructurales y ópticos de las películas de ZnTe, si permite la modulación de sus propiedades morfológica, estructural y óptica. La razón de este comportamiento no lineal es la existencia de un proceso de resputtering que ocurre durante el depósito de láser pulsado. Las películas depositadas a 20 mTorr exhibieron las mejor características morfológicas y estructurales, tales como: mayor espesor, mayor tamaño de cristal y grano, menor estrés y menor densidad de dislocaciones; así como, el menor valor de banda prohibida y mayor coeficiente de absorción, estas propiedades pueden encontrar posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, tales como, fotodetectores.

Respecto a la investigación sobre el dopado, las películas depositadas de ZnTe: Cu mostraron estructuras cúbicas sin picos de impurezas de Cu y las muestras con mayor cantidad de Cu₂Te mostraron nuevos picos correspondientes al exceso de Te. Las características ópticas como el nivel de banda de energía prohibida, el tamaño de la cristalita y el parámetro de red se modularon con la incorporación de Cu. La energía de banda prohibida mostró un desplazamiento al espectro de frecuencias del color rojo con valores de 2.16 a 1.41 eV, ya que la concentración de Cu varió de 0.61 a 3.46 %. La cristalinidad y la calidad de interfaz de las películas pudieron mejorarse considerablemente con el Cu añadido como se observa en los resultados de XRD. Se logró disminuir la resistividad en 3 órdenes de magnitud

mientras que la concentración de portadores aumentó 4 órdenes de magnitud de 3.8×10^{15} a 1.2×10^{19} .

Finalmente, se caracterizaron las propiedades ópticas y eléctricas de los fotodiodos de unión *p-n* cuya estructura es CdS/ZnTe:Cu en función de la concentración de los huecos adicionados a la zona de absorción desde 10^{13} hasta 10^{19} cm^{-3} . El análisis de la transmitancia de las películas que conforman las zonas de ventana y de absorción, indica que existe una relación inversamente proporcional entre ésta y la concentración de portadores en la zona de absorción tipo *p*. Las curvas J-V mostraron la rectificación de la corriente en 3 órdenes de magnitud, mientras que en la curva de I-V se muestra que los diodos con una mayor concentración de huecos presentan una mayor corriente de fuga en polarización inversa mientras que en directa, se observa una tasa de rectificación ligeramente diferente lo cual puede ser explicado por el hecho de que la resistencia decrece con el incremento de portadores. La corriente de fuga, y la resistencia en serie presentaron una variación significativa entre los diferentes diodos. El análisis C-V reveló una unión abrupta con anchuras de agotamiento en el rango de 50 a 200 nm. La concentración de huecos en los diodos D1 y D2 determinada a partir de la pendiente de la gráfica $(1/C^2)$ -V es muy aproximada con la obtenida a partir de las mediciones de Hall, sin embargo, para el diodo D3 existe una diferencia de 3 órdenes de magnitud. Se obtuvieron factores de idealidad en el rango de 0.48 a 1.87 obedeciendo a los mecanismos de transporte de los portadores, dados por recombinación electrón-hueco y de Auger. Las mediciones de foto respuesta arrojaron una eficiencia cuántica de 5.37% para el dispositivo D1, 36.4% para D2 y 29.4% para D3 para el mismo valor de longitud de onda de 526 nm correspondiente al verde en el rango del visible.

De acuerdo con la información anterior, puede decirse que las hipótesis y los objetivos planteados inicialmente, fueron comprobados y cumplidos respectivamente.

Recomendaciones y trabajos futuros

Si los dispositivos quieren ser utilizados como foto detectores; es decir trabajando en la región de polarización inversa, será muy conveniente reducir al máximo la corriente de fuga, lo cual puede ser posible en primera instancia, mediante la fabricación de los diodos por fotolitografía.

Experimentar con la variación de la energía del láser en el equipo PLD para reducir el efecto de resputering y obtener películas de mejor calidad.

Con los dispositivos mejorados, diseñar y fabricar una matriz de fotodetectores para construir detectores de radiaciones.

Diseñar y adecuar equipos de instrumentación electrónica, para medir la respuesta transitoria y determinar nuevas figuras de mérito de un fotodetector, como lo son; la movilidad y tiempo de vida de los portadores de carga.

Dopar la capa n del fotodetector para diseñar dispositivos de 3 y 4 capas que permitan un comportamiento de avalancha para la fabricación de APD.