

UNIVERSIDAD DE SONORA

Fabricación y caracterización de nanoestructuras de CdTe

TESIS

que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Física)

presenta

TODO • LO • ILUMINAN

Humberto Arizpe Chávez

ASESORES

Dr. Rafael Ramírez Bon

Dr. Francisco J. Espinoza Beltrán

Departamento de Investigación en Física

1942

UNIVERSIDAD DE SONORA

7006

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

RESUMEN

En este trabajo se presenta un método de fabricación de nanoestructuras de CdTe a partir de tratamientos térmicos de películas de CdTe:O amorfas obtenidas mediante erosión catódica por radiofrecuencia (r. f. sputtering). En estas nanoestructuras se observa el confinamiento excitónico que da lugar a corrimientos del borde de absorción fundamental hacia mayores energías. Se describe el procedimiento experimental que permite la introducción sistemática y controlada del oxígeno en la red del CdTe, para cuatro series de películas delgadas de CdTe:O fabricadas con distintos niveles de concentración de oxígeno, y distintos tratamientos térmicos.

Los cristallitos obtenidos se caracterizan mediante las técnicas de difracción de rayos-x y espectroscopía de absorción óptica. Ésto nos permite determinar la posición de los picos de difracción, la dirección planar, la fase cristalina, la distancia interplanar, el tamaño promedio del grano y la energía de absorción fundamental. Los tamaños de los cristallitos obtenidos son iguales o menores que el diámetro del excitón en volumen ("bulk") para el CdTe. El radio de los cristallitos se contrasta con la energía de absorción de la película correspondiente y se encuentra un corrimiento en el valor de esta energía, hacia valores mayores que en el volumen (1.5 eV) conforme el radio del cristal disminuye. Los resultados obtenidos se comparan con tres modelos teóricos. El modelo de Efros, nos permite calcular la masa efectiva y la masa traslacional en los casos de confinamiento fuerte y débil. Un modelo para el confinamiento intermedio entre los casos anteriores, debido a Y. Kayanuma, nos permite encontrar las masas efectivas y la energía de enlace excitónico para este material. Finalmente, un modelo diseñado por J. L. Marín, R. Riera y S. Cruz, nos permite encontrar la altura de las paredes de potencial producido por la frontera de los cristallitos, así como la masa efectiva dentro y fuera de ellos.

ABSTRACT

CdTe quantum dots were obtained from sputtered a-CdTe:O thin films after annealing treatment. In this work, the experimental process that allows oxygen to be sequentially introduced into the CdTe lattice, is described. Thermal treatments which induce crystallization of the amorphous *as grown* films, are also described. Four series of samples with increasing oxygen content were prepared. The obtained films were characterized by means of x-ray diffraction and optical absorption techniques. Analysis of the spectral responses allowed us to determine the crystalline structure of our films as well as their absorption energy. Crystallite radii obtained from the Debye-Scherrer broadening formula are in the range from 2 to 16 nm (the Bohr radius for bulk CdTe is 7.5 nm). We found an increasing absorption energy of the film, as the crystal radius reduces, which has been interpreted as a quantum confinement effect. Three theoretical approaches have been used to describe our Energy-Radius datapoints. From the first one by Efros, we found numerical values for the effective and translational excitonic mass for the strong and weak confinement regimes, respectively. From a second approach, developed by Y. Kayanuma, we found numerical values for the excitonic effective mass and binding energy. Finally, from a method proposed by Marín, Riera and Cruz, we found the height for the confining potential, and the effective exciton mass inside and outside the crystallite grain.

INDICE

Introducción	1
Capítulo 1	
Estructura de cristales semiconductores	
1.1.- Estructura cristalina	8
1.2.- Estructura del CdTe y cambio de fase	11
1.3.- Relación entre las estructuras cúbica y hexagonal	12
1.4.- Equilibrio ternario Cd-Te-O	14
Capítulo 2	
Caracterización	
2.1.- Difracción de rayos-X	17
2.1.a.- Determinación del tamaño de grano	18
2.1.b.- Efecto de tensión en la red	22
2.2.- Absorción óptica	23
2.2.a.- Absorción fundamental	23
Capítulo 3	
Modelo del excitón de Wannier. en la aproximación de masa efectiva	
3.1.- Excitón de Wannier	27
3.1.a.- Ecuación de onda para la envolvente de un electrón excitado	29
3.2.- Energía del excitón	31
3.3.- Límites del efecto de confinamiento	33
3.4.- Nanoestructuras. Confinamiento débil	34
3.5.- Cristales pequeños. Fuerte confinamiento	36
Capítulo 4	
Desarrollo experimental	
4.1.- Sistema de r.f. sputtering	38
4.2.- Tratamiento térmico	41
4.3.- Fabricación de las películas	43
Capítulo 5	
Resultados experimentales	
5.1.- Espectros de difracción de rayos-X	46
5.2.- Cálculo del tamaño de grano	51
5.3.- Distancias interplanares	52
5.4.- Absorción óptica	54

Capítulo 6

Análisis de resultados

6.1.- Tratamiento térmico y tamaño de grano	62
6.2.- Energía y tamaño de grano	64
6.3.- Aplicación de los modelos de Efras y Kayanuma	67
6.4.- Comparación con el modelo de Marín, Riera y Cruz	70

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas

7.1.- Conclusiones	74
7.2.- Perspectivas del presente trabajo	76

Apéndice

Constantes de CdTe	78
--------------------	----

Referencias Bibliográficas	79
----------------------------	----

Artículos publicados	83
----------------------	----

INTRODUCCION

La física del estado sólido inició el estudio experimental de los sistemas de baja dimensión prácticamente en los años 70's, cuando investigadores de los laboratorios Bell e IBM, reportaron los primeros pozos cuánticos fabricados en el laboratorio. En ese momento los científicos habían descubierto la habilidad de fabricar sistemas artificiales microscópicos en donde es posible estudiar propiedades electrónicas básicas, modificadas por la pequeñez del sistema. De entonces a la fecha, los avances tecnológicos han permitido a la industria de la microfabricación reducir las estructuras a escalas sin precedente en la historia. El material base para esta industria son los semiconductores. Las propiedades físicas de un semiconductor, entre las que destaca una banda de energías electrónicas prohibidas, lo convierten en un material idóneo para la fabricación de dispositivos electrónicos. En la Figura 1 se muestra un esquema de bandas de energía que explica las diferencias de transporte electrónico entre conductores, semiconductores y aislantes. Esta representación ideal ocurre a 0° K, y el máximo nivel energético ocupado por los electrones se denomina "nivel de Fermi".

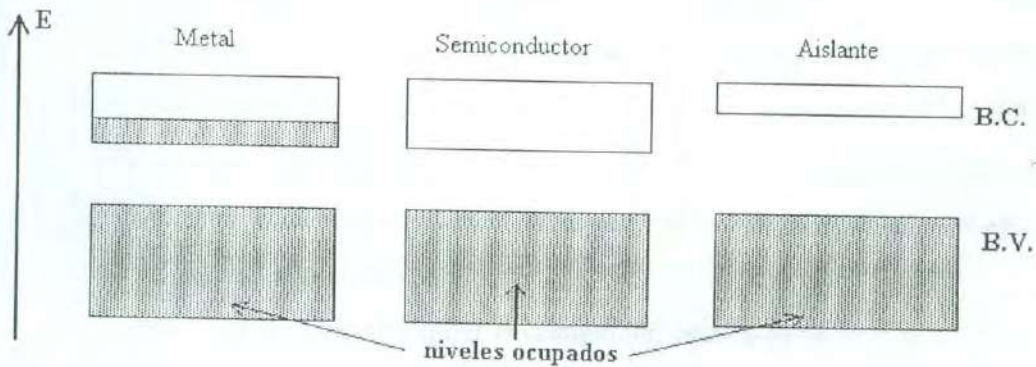


FIGURA 1. Representación del nivel de Fermi a 0° K

De acuerdo con este simple esquema, las "bandas" representan las posiciones o estados energéticos de los electrones. La banda de "valencia" es la última banda totalmente

llena de electrones. La siguiente banda llamada de "conducción", posiciona a los electrones "libres". En un metal siempre habrá electrones libres que contribuyen a la corriente eléctrica, mientras que en un semiconductor los electrones primero deben "saltar" la banda de energía prohibida, para convertirse en portadores de corriente. A su vez, los huecos que quedan en la banda de valencia también pueden moverse libremente, convirtiéndose en portadores de corriente. Sin embargo en un aislante, el ancho de la banda prohibida tiene un valor muy alto, de modo que los portadores requieren de una gran energía para pasar a la banda de conducción. La cantidad de energía necesaria para convertir en portador a un electrón a temperatura ambiente, en el caso de un semiconductor típico, es del orden de 1-2 eV, mientras que en un aislante es mucho más grande que ese valor.

Una de las razones por la cual los semiconductores han sido elegidos por la industria electrónica, es la existencia de una tecnología de fabricación de materiales altamente sofisticada, que permite reducir las dimensiones de los dispositivos a tamaños microscópicos. Wallmark [1], indicó en 1962 que los dispositivos semiconductores no podrían hacerse más pequeños que unas cuantas micras. Pero al final de esa década ya se tenían dispositivos de 1 μ de tamaño. Las estructuras más pequeñas que se fabrican, denominadas "nanométricas" o "nanoestructuras" (1 nm = 10^{-3} μ m = 10^{-9} m), se han obtenido mediante refinados y novedosos métodos de fabricación, como la colocación de "capa por capa", el "crecimiento epitaxial de cristales por haces moleculares" (MBE) o bien por "colocación o deposición química metal orgánica en fase de vapor" (MOCVD). De acuerdo con las predicciones de consorcios dedicados a la fabricación de materiales semiconductores, los mínimos tamaños a alcanzar por un dispositivo electrónico son del orden de 70 nm para el año 2004 [2].

El punto de partida de cualquier investigación acerca de la conducta electrónica en nanoestructuras, es el estricto control tanto de las dimensiones espaciales, como de la densidad y tipo de impurezas presentes. Conforme disminuye el tamaño de los dispositivos electrónicos, las características del transporte eléctrico se vuelven sensitivas a las barreras de potencial naturales o implantadas artificialmente en la estructura. Asimismo, las fluctuaciones del nivel de impurezas modifican la naturaleza de este transporte. Por ejemplo, se ha determinado que en un MOSFET (Transistor de efecto de campo) la

Otro problema creciente es el costo de fabricación: las técnicas actuales de fabricación resultan excesivamente caras cuando las dimensiones de un dispositivo tienden a reducirse a estructuras semejantes a "puntos cuánticos" (Q-0D) [13,14]. Los puntos cuánticos ("quantum dots") son estructuras en las que los electrones se confinan en tres dimensiones. El confinamiento se produce mediante el aislamiento de una estructura de baja dimensión (tamaño) por una zona o frontera de alto potencial que impide escapar a los portadores. Un método de fabricación de estos puntos cuánticos es la deposición de un semiconductor específico, con un elevado control de la geometría del crecimiento así como de la densidad y clase de impurezas, sobre un sustrato aislante, seguida de aislamiento de porciones nanométricas del semiconductor vía ataque químico o litográfico [15,16]. La búsqueda de solución al problema de costos ha llevado al diseño de otras técnicas de crecimiento relativamente baratas, que producen material de dimensiones nanométricas, pero en las que aún subsiste el problema del control del tamaño y de la densidad de impurezas. Ejemplos de tales métodos son la deposición electrolítica en medios naturales porosos [17] y la deposición mediante erosión catódica por radiofrecuencia (R.F. sputtering). La primera se refiere al crecimiento de semiconductores (o bien otros materiales) en las porosidades naturales de algunos materiales como las zeolitas [18,19], o bien óxidos de aluminio poroso anódico [20]. La segunda permite un mejor control de la impurificación, así como el crecimiento simultáneo de materiales de ancho de banda distinto. En este caso es posible obtener estructuras nanométricas "insertadas" en un medio con mayor banda de energía prohibida que produce el aislamiento de los portadores.[21-23] El material aislante se denomina "matriz". Algunos trabajos han reportado recientemente la obtención de nanoestructuras de CdTe, "insertadas" en una matriz de SiO₂. [21,24] Una matriz adecuada debe ser transparente a la radiación que permita estudiar las transiciones electrónicas en la estructura de bandas del material insertado [25].

El conocimiento exhaustivo de las características optoelectrónicas de los puntos cuánticos es fundamental para el control de las propiedades de los dispositivos basados en tales estructuras. El confinamiento determinado por puntos cuánticos puede tener un impacto importante en la dinámica de los procesos de dispersión en dispositivos electrónicos. Se ha demostrado que un láser de diodo basado en estructuras bidimensionales

de pozo cuántico, tiene mayor eficiencia y menor corriente umbral que los correspondientes dispositivos basados en díodos de volumen.[29] Se ha pronosticado además que un láser de diodo basado en puntos cuánticos debería tener una eficiencia aún mayor que el anterior. [30,31]. Los efectos visibles de naturaleza cuántica se producen cuando el tamaño de la estructura es igual o menor que el radio de Bohr efectivo del excitón del material en volumen. Éstos se reflejan como un aumento en el valor de la energía de absorción fundamental de estas nanoestructuras, con respecto al material en volumen (*bulk*). Estos efectos cuánticos han recibido considerable atención, y los intentos por modelar teóricamente diversos resultados experimentales, han sido reportados previamente por varios autores, como Brus (1983) [32], Schmidt y Weller (1986) [33], Nair (1987) [29], y Lippens y Lanoo (1989) [34]. Los modelos reportados se basan en una aproximación de masa efectiva (EMA), enlace orbital efectivo (EBOM), aproximación de enlace fuerte (TB) o bien aproximación de semipotenciales semiempíricos (SEPM).

En este trabajo se presenta un método de fabricación de puntos cuánticos a partir de tratamientos térmicos de películas delgadas amorfas de CdTe:O fabricadas mediante la técnica de erosión catódica por radiofrecuencias (R. F. Sputtering). Para este trabajo se utilizó como principal antecedente una investigación previa, en donde se diseña un procedimiento relativamente sencillo que permite introducir oxígeno en la red cristalina del CdTe con la técnica de r.f. sputtering. [108] Ahí se muestra que el nitrógeno presente en la cámara de crecimiento de películas delgadas de CdTe eficientiza el atrapamiento de oxígeno, actuando por tanto el N₂ como agente catalizador para la penetración del oxígeno en la película de CdTe. Mediante este método, se logró introducir oxígeno en películas delgadas de CdTe en concentraciones arriba del 50 %. [26-28,35,36] De aquí se obtuvo un material amorfo que cristaliza como CdTeO₃ cuando se somete a tratamiento térmico en una atmósfera inerte. El mínimo nivel de contenido de oxígeno después del cual se amorfiza una película resultó ser de 7 % atm.

De acuerdo con estos resultados diseñamos una investigación que incluyó tres niveles de concentraciones de oxígeno: muy elevado (50-57 % atm), medio (30-33) y bajo (0-3 %). Estas características nos permitieron encontrar un menor nivel aún de amorfización que en aquel trabajo, y mediante diversos tratamientos térmicos produjimos un conjunto de

series de muestras con nanoestructuras de CdTe de diferentes tamaños de grano insertadas en una matriz de CdTeO₃. A partir de películas amorfas de CdTe:O con altas concentraciones de oxígeno, fue posible obtener películas con altas concentraciones de nanocristales de CdTe, cuya proximidad permitió la aparición de efectos de interacción entre las funciones de onda de los estados excitónicos confinados a los puntos cuánticos. Este efecto se manifiesta como un confinamiento excitónico débil. Por otro lado, de muestras iniciales con bajas concentraciones de oxígeno, se obtuvieron sistemas de nanoestructuras con menores concentraciones de nanocristales de CdTe, de manera que la interacción entre puntos cuánticos es muy pequeña. En este caso se presenta un efecto de confinamiento excitónico fuerte. De esta forma, la técnica de fabricación de nanoestructuras de CdTe nos permitió obtener sistemas con diferentes tamaños de grano y con diferentes concentraciones.

Como parte previa a la fabricación y a la caracterización de nanoestructuras de CdTe, se realizó un estudio del efecto de la introducción de oxígeno en la matriz de CdTe. En particular, se estudiaron las propiedades ópticas y estructurales de películas de CdTe con bajas concentraciones de oxígeno, con el fin de hacer un seguimiento del efecto de los esfuerzos generados por los átomos de oxígeno a medida que se introducen en la red de CdTe. Se observa que estos esfuerzos dan lugar a la estabilización de la fase hexagonal de CdTe en forma de película delgada. Como resultado de este estudio, fue posible obtener películas de CdTe en la fase hexagonal.

A continuación describimos el cuerpo de esta tesis: en el Capítulo 1 mencionamos brevemente algunos conceptos básicos relacionados con la estructura cristalina en general, y en particular la estructura del CdTe. En el Capítulo 2 se describen las técnicas de caracterización utilizadas: difracción de rayos X y absorción óptica por transmisión, a partir de cuyos resultados se describen los conceptos de estructura electrónica de bandas, transiciones electrónicas, y diagrama de fases. En el Capítulo 3 se sintetiza la teoría que describe el comportamiento de la absorción de energía, con respecto al tamaño de los puntos cuánticos, y se introduce el concepto de efecto de confinamiento excitónico. Se presentan asimismo algunos modelos teóricos. En el Capítulo 4 se describe el desarrollo experimental, detallándose la metodología seguida para la obtención de 4 series de muestras

significativas, con distintas características y parámetros de crecimiento. En el Capítulo 5 se presentan los resultados mediante los cuales se obtienen las características estructurales de las muestras, se analizan y se miden algunos parámetros físicos como tamaño de grano, distancias interplanares, etc. En el Capítulo 6 se hace una discusión de estos resultados, para relacionar el tamaño de grano y la energía de absorción, con los contenidos de oxígeno y los distintos tratamientos térmicos. Asimismo se contrastan estos resultados con los modelos teóricos presentados en el Capítulo 3, de donde se obtienen valores para las masas efectivas, la energía de enlace excitónico y la altura de la barrera de potencial para las distintas clases de cristalitos obtenidos. Finalmente, en el Capítulo 7 se agregan las conclusiones finales, así como las perspectivas que se pueden generar del presente trabajo.

CAPITULO 1

Estructura de cristales semiconductores

1.1.-Estructura cristalina.

Un cristal ideal es una infinita repetición periódica de estructuras “unitarias” idénticas en el espacio. En los cristales más simples esta unidad es un sólo átomo, como en el cobre, oro, plata, hierro, aluminio y metales alcalinos. Pero en general, la estructura “unitaria” puede estar compuesta de muchos átomos o moléculas. La estructura cristalina puede describirse en términos de una red, con un grupo de átomos “atado” a cada punto de la red. Este grupo de átomos se llama “base”. Cada base de un mismo cristal es idéntica a las demás en composición, arreglo y orientación. En la Figura 1.1 se muestra un esquema de un arreglo cristalino en donde se ha sombreado una “celda primitiva” formada por un paralelepípedo, el cual se repite a lo largo de la estructura.

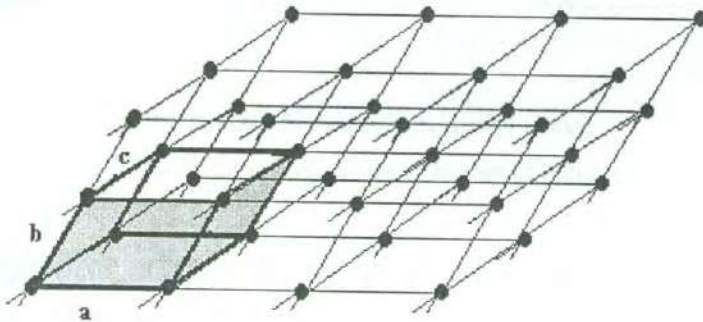
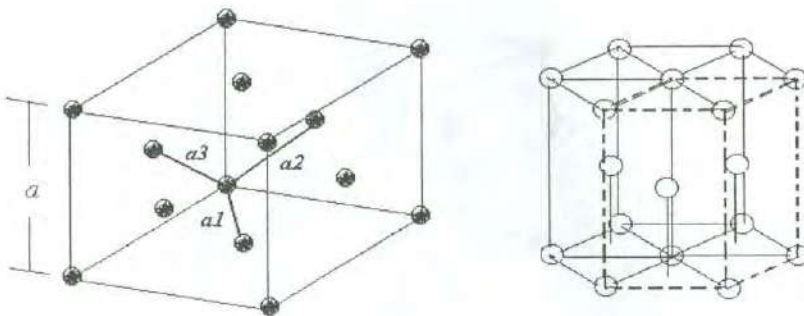


FIGURA 1.1. Celda primitiva en una red cristalina

Los vectores a , b , c , indicados en la figura son vectores de “traslación” de la red. Existe un sólo punto de red en cada celda primitiva. En tres dimensiones, 14 tipos diferentes de red definen todas las configuraciones cristalinas posibles [37]. La fracción del volumen ocupado por los átomos, vistos como esferas en una celda primitiva, contra el volumen de

la celda que ocupan, se denomina empaquetamiento. El empaquetamiento más denso se obtiene cuando las esferas se tocan. El grado de compactación en un cristal se limita por la clase y tamaño de los átomos que componen la estructura. La mitad de los elementos químicos, y todos los metales muestran estructuras compactas simples. De estas estructuras compactas existen dos variantes, una cúbica y otra hexagonal. La configuración de máximo empaquetamiento se obtiene con dos tipos de redes cristalinas: cúbica centrada en las caras (*fcc*), y hexagonal (*hcp*). La configuración de tipo cúbico admite otras dos clases de redes cristalinas: cúbica simple (*sc*) y cúbica centrada en el cuerpo (*bcc*). La configuración hexagonal admite un sólo tipo de red. En la Figura 1.2 se muestran las estructuras cristalinas *fcc* y *hcp*.



**FIGURA 1.2. Empaquetamiento denso:
Estructuras cúbica (*fcc*) y hexagonal (*hcp*)**

En la estructura de la izquierda, a se denomina “constante de red”, a_1 , a_2 y a_3 son los “vectores primitivos” de la red *fcc*. En la estructura de la derecha de la figura, (*hcp*) se ha señalado el prisma que da origen a la celda primitiva de esta estructura.

Las propiedades optoelectrónicas de un semiconductor están determinadas por las características especiales de su estructura cristalina. La materia al agruparse para formar un cristal, lo hace minimizando la energía libre de Gibbs, esto es, formando enlaces y estructuras lo más estables posible, y además tratando de dar una forma compacta al arreglo, como si los átomos y moléculas fueran esferas. La tendencia de los elementos a cristalizar en estructura compacta se conserva en muchos compuestos AB y sus soluciones sólidas o ternarias A_1A_2B ó AB_1B_2 . Esta tendencia puede verse como dos estructuras

compactas interpenetrándose una en la otra, una conteniendo los cationes A y la otra los aniones B. El enlace se presenta entre los átomos más cercanos. En el caso de los semiconductores II-VI, el mayor porcentaje de unión entre átomos es de tipo iónico y la coordinación tetraédrica (4 direcciones equidistantes) se conserva, de modo que cada átomo se enlaza con otros 4 equidistantes a la distancia mínima. El número de coordinación 4 es sinónimo de coordinación tetrahédrica. Existen dos estructuras con coordinación tetrahédrica para compuestos AB, la zincblenda (cúbica) y la wurtzita (hexagonal). La estructura zincblenda (o esfalerita) es un entrelazado de dos estructuras cúbicas compactas con coordinación tetrahédrica que se muestra en la Figura 1.3.

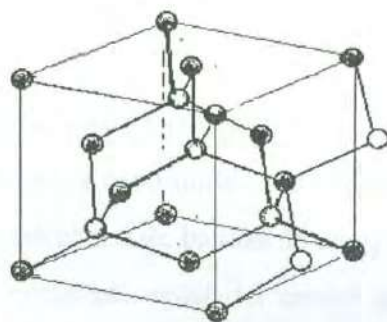


FIGURA 1.3.-Estructura Zincblenda

Para referencia, en esta estructura cúbica el átomo A puede tomarse como el punto (000) en un vértice del cubo, y el átomo intersticial B en el punto $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$, en donde a , es la arista del cubo o “constante de red”. Por tanto, el vector “base” que representa la distancia más corta entre un anión y un catión, es paralelo a la diagonal de cuerpo de la celda cúbica. En el caso en que A y B son átomos de la misma clase, la estructura se denomina diamante. Como puede apreciarse de la Figura 1.3, el cubo así formado tiene un átomo del mismo tipo en el centro de cada cara. Esta estructura es del tipo “fcc”.

La estructura wurtzita es un arreglo hexagonal del entrelazado de dos estructuras compactas hexagonales. Se muestra en la Figura 1.4. En ella se aprecia la coordinación tetrahédrica entre los enlaces. El CdTe tiene estructura zincblenda, aunque es posible

tetraédrica entre los enlaces. El CdTe tiene estructura zincblenda, aunque es posible encontrarlo en forma de wurtzita. Otros compuestos II-VI, como el ZnS, cristalizan en forma de zincblenda, en tanto que el CdS y el CdSe cristalizan en forma de wurtzita.

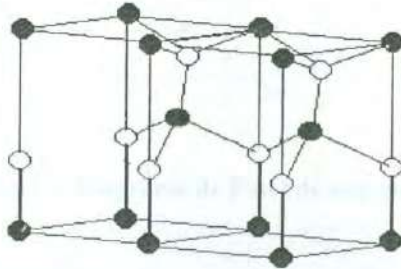


FIGURA 1.4. Estructura Wurtzita.

En esta figura se muestran dos celdas unitarias.

1.2.-Estructura del CdTe. Cambio de Fase.

Intensos estudios llevados a cabo durante los años 60's y 70's, nos han permitido conocer los parámetros de la estructura de bandas de energía del CdTe en estructura cúbica (esfalerita) [38]. Ésta es la estructura usual del cristal de CdTe, a presión atmosférica. También se denomina zincblenda. Sin embargo, puede existir también en forma hexagonal (wurtzita) [39], como sucede con otros semiconductores del tipo II-VI tales como el CdS, CdSe, etc. Para el CdTe, sin embargo, esta fase es metaestable; su estructura depende en alto grado de condiciones de crecimiento como la temperatura, orientación del substrato, presiones parciales, etc.

En ocasiones se encuentra que es posible cambiar una fase cristalina a otra, mediante alguna perturbación externa, por ejemplo, la presión sobre el cristal. La transformación de fase cúbica a fase hexagonal puede obtenerse mediante compresión para algunos cristales. Este tipo de transiciones fue mencionado por primera vez para InSb [40]. Un diagrama de fases es una manera gráfica sencilla de sintetizar las características estructurales de una aleación binaria. En la Figura 1.5 se presenta un ejemplo en el que se muestra la concentración de la aleación, contra la temperatura de tratamiento de dicha aleación:

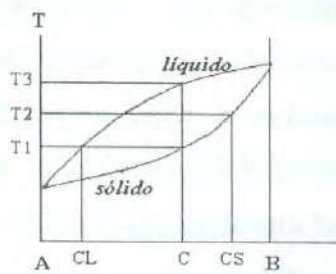


FIGURA 1.5. Diagrama de Fases de una mezcla A-B

En este ejemplo, el eje horizontal representa las concentraciones de los componentes A y B. La mezcla CL a una temperatura T_1 es líquida, mientras que la mezcla CS, a una temperatura mayor T_2 es sólida. Si una mezcla sólida C se calienta, al llegar a la temperatura T_1 , empieza a cambiar a fase líquida. Entre la curva superior y la inferior coexisten ambas fases. A una temperatura T_3 es totalmente líquida. Cuando un cristal sufre una transformación a una nueva fase cristalina, la transformación se denomina polimórfica. Ésto puede ocurrir variando la temperatura sobre el cristal, como por ejemplo el hierro, que cambia su fase cristalina *bcc* a la fase *fcc*, o bien, variando la presión sobre el cristal, como el CdS y CdSe que se transforman de esta manera desde la fase wurtzita, pasando por una región metaestable de fase zincblenda, a la fase sal de roca. En el caso de CdTe, la evolución es mucho más simple. Bajo presión, la fase natural zincblenda pasa a la fase de sal de roca, sin pasar por una transición de orden-desorden. La fase hexagonal no aparece en los reportes de cambio de fase mediante presión para el CdTe. [41]

1.3.-Relación entre las estructuras cúbica y hexagonal.

Es posible comprender de manera aceptable la estructura de los sólidos cristalinos, suponiendo que los átomos que componen la materia son esferas pequeñas e incompresibles, entre las cuales actúan fuerzas de atracción y repulsión. En un empaquetamiento denso (*close packed*), la densidad es máxima. En el caso de esferas del mismo tamaño, en el mismo plano, cada una está rodeada de otras seis. En cada hueco entre esferas es posible colocar una esfera del siguiente plano. El número de huecos disponibles para esta segunda capa, es el doble del

número de esferas que pueden acomodarse. Para una tercera capa de esferas existen de nuevo dos posibilidades de acomodo, que originan las dos estructuras cristalinas cúbica y hexagonal: cada átomo de esta tercera capa se coloca sobre un hueco que puede corresponder a la posición exacta de un átomo de la primera capa, o a un hueco de esa misma capa. En el primero caso se tiene una estructura hexagonal compacta: *hcp*. En el segundo caso una estructura cúbica. En la Figura 1.7 se esquematizan tres planos de átomos, denominados A, B y C. La estructura *fcc* de la izquierda, presenta en la dirección (111) una composición hexagonal que no corresponde a una *hcp*, de acuerdo con lo mencionado en el párrafo anterior. La estructura de la derecha es una *hcp*.

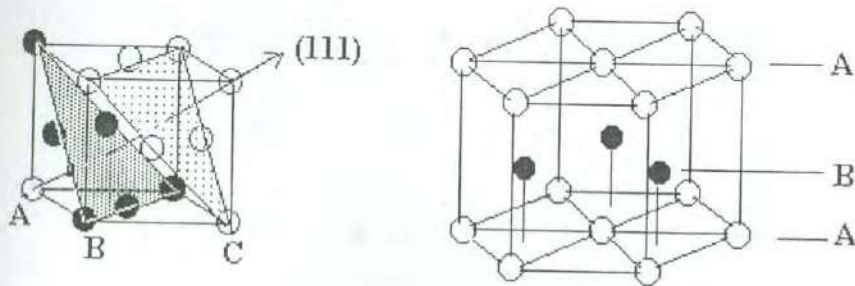


FIGURA 1.6. Estructuras *fcc* y *hcp*.

El deslizamiento planar es una forma en la cual, la estructura cristalina se deforma. Una capa de átomos, mediante una influencia externa que puede ser la compresión, o la temperatura, se desliza sobre sí misma a lo largo de un plano llamado plano de deslizamiento, a una nueva configuración de mínima energía, que puede ser estable o bien puede existir mientras dura el efecto externo. El movimiento planar se produce no en la dirección de la fuerza externa que actúa, sino en direcciones determinadas por la geometría de la estructura. Por lo general, los planos de deslizamiento en los cristales son aquéllos con empaquetamiento más denso. [42] Las distancias interplanares entre estos planos *es mayor* que entre otros planos adyacentes. En una red cúbica *fcc*, los planos de la dirección (111) son los más densamente empaquetados. Sobre un plano densamente empaquetado, los desplazamientos elementales son *menores*, y las tensiones del desplazamiento son también menores. Hay 4 planos (111) en una red *fcc*, de acuerdo con la figura 1.6, que pueden dar

lugar a un deslizamiento planar. En la Figura 1.7 se muestra el esquema de una red *fcc* vista en dirección (111). Los átomos, indicados en la figura por puntos, círculos y cuadrados, pertenecen a distintos planos. Un deslizamiento del plano que forman los círculos, que es un plano densamente empaquetado, indicado por las flechas verticales, o bien una rotación de 60° indicada en la figura para el mismo plano, origina la estructura *hcp* vista en dirección (002) que se muestra a la derecha.

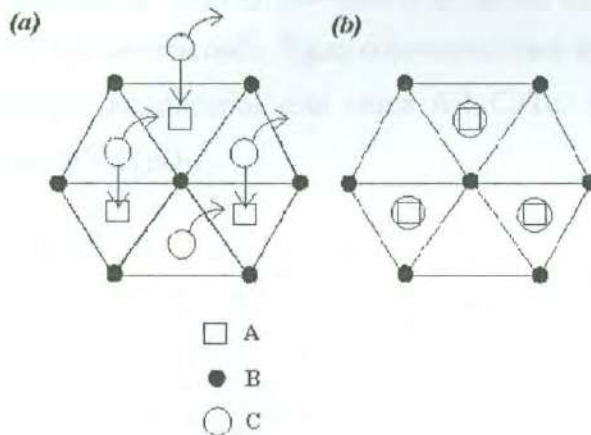


FIGURA 1.7. Modelo de deslizamiento planar que explica la transformación de fase cúbica a hexagonal. a). Estructura *fcc* proyectada en el plano (111).

b). Estructura *hcp* proyectada en el plano de la base.

1.4. Equilibrio del ternario Cd-Te-O.

El radio iónico del átomo de Cd es 1.57 \AA y el del Te es 1.32 \AA . Un átomo sustitucional de menor tamaño, como el oxígeno en este caso, cuyo radio iónico es 0.66 \AA , introduce una tensión en la red del CdTe, provocada por un aumento en las distancias interplanares. Átomos intersticiales de oxígeno, por otro lado, producen un efecto de compresión de la red, haciendo disminuir las distancias interplanares. En trabajos previos se ha mostrado que el oxígeno introducido en la red del CdTe en cantidad superior al 7%, amorfiza la red [25,26,112]. Una película de CdTe con oxígeno es amorfa y solo cristaliza

con tratamientos térmicos. Durante esta cristalización se induce la formación de óxidos CdTeO_3 y CdTe_2O_5 , [35,36] que son visibles después del tratamiento térmico. Es decir, la composición estructural de las películas está determinada por un equilibrio de fases de tres componentes: Cd, Te y O. El diagrama de fases isotérmico e isobárico de Schwartzmann *et al* [43], que se presenta en la Figura 1.8, explica con mejor claridad este equilibrio ternario. Las concentraciones atómicas relativas de Cd, Te y O nos permiten situar el material a- $\text{CdTe}:\text{O}$ en puntos virtuales de la línea que une el CdTe con el CdTeO_3 . El tratamiento térmico sobre las muestras de $\text{CdTe}:\text{O}$, las lleva a un punto de cristalización, en el otro extremo de la línea de fase mencionada. Bajas concentraciones de oxígeno permiten que la estequiometría promedio del material esté cerca del CdTe . Altas concentraciones de oxígeno lo llevan hacia el CdTeO_3 .

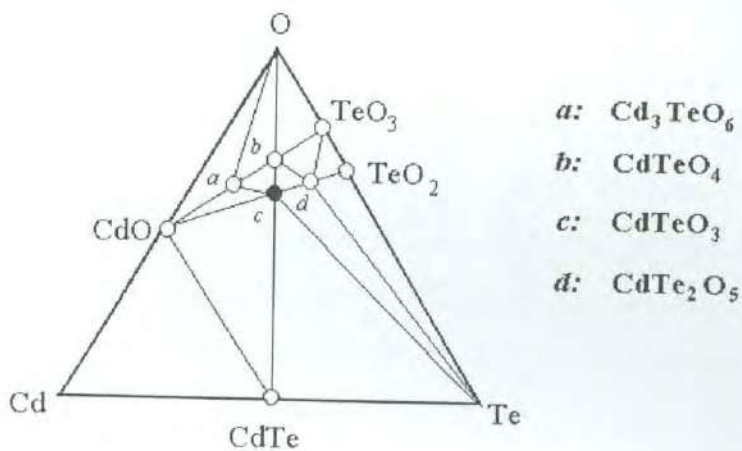


FIGURA 1.8. Diagrama de fases en equilibrio termodinámico para el ternario Cd-Te-O. La línea vertical en el centro del triángulo indica los niveles de oxigenación del CdTe.

En esta figura, la línea vertical indica la configuración (en equilibrio) que siguen los crecimientos de CdTe cuando se aumenta el contenido de oxígeno en las películas. Todos los puntos representan configuraciones en equilibrio termodinámico. El punto negro señala el compuesto que se obtiene de manera estable con concentraciones de oxígeno arriba del 30 %. Los puntos a la izquierda de la línea central indican configuraciones donde se ha

perdido cierta cantidad de Te, mientras que los puntos a la derecha representan puntos donde se ha perdido Cd. El punto marcado con la letra *d*, lo hemos observado previamente para concentraciones de oxígeno arriba del 60 % [36] y temperaturas elevadas de tratamiento. En este trabajo, la composición de nuestras muestras obedece el esquema anterior. Bajas concentraciones de oxígeno originan películas cuyo espectro de difracción de rayos-X sólo muestra los picos de difracción del CdTe. Sin embargo, la presencia de la fase hexagonal es señal de que el oxígeno se encuentra presente, originando presiones y tensiones que conducen al cambio de fase. Por tanto, nuestro material adquiere una fase hexagonal estable en presencia de pequeños contenidos de oxígeno. Aumentando este contenido, llegamos al punto *c* de la figura 1.8.

CAPITULO 2

Caracterización

2.1.- Difracción de Rayos-X

Una estructura cristalina actúa como rejilla de difracción para la luz con longitudes de onda del orden de separación de las distancias interatómicas del patrón. Esta distancia es del orden de 0.1 nm y la luz con esta longitud de onda la forman los rayos-X. Por tanto, un eficaz método para investigar la estructura de las redes cristalinas, es el reconocimiento de los espectros de difracción de rayos-X que se obtienen al hacer incidir esta radiación sobre la superficie del cristal. Esta técnica de investigación fue llevada a un alto grado de desarrollo por W. H. Bragg (1862-1942) y su hijo W. L. Bragg (1890-1971), quien resolvió el problema de la estructura cristalina del NaCl, KCl, KBr y KI, en 1912. La estructura cristalina más perfecta se denomina monocristal. Las sustancias cristalinas reales distan mucho de tener una estructura cristalina perfecta. A menudo es posible encontrarlas en forma de policristales, es decir en forma de aglomeraciones de cristalitas pequeños llamados granos, orientados desordenadamente. Estos cristalitas tienen generalmente una estructura muy próxima a la de un monocristal. Todos los cristales, aunque sólo sea en alguna de sus propiedades, son anisótropos, es decir, sus propiedades dependen de la dirección del cristal.

La piedra angular del análisis con rayos-X es la Ley de Bragg:

$$2d \sin\theta_i = n\lambda \quad (2.1)$$

en donde d es la distancia entre planos del cristal, θ_i es el ángulo de incidencia de la luz, n es un entero y λ es la longitud de onda de la radiación incidente. La diferencia entre los caminos ópticos de un rayo incidente que es dispersado por dos planos sucesivos de un cristal debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda, para que la interferencia sea constructiva. En este caso, se tendrá un pico de difracción en el espectro de rayos-X. Conociendo las posiciones de los picos, de la ley de Bragg es posible también obtener información sobre las distancias interplanares. En una medición típica, se fija el ángulo de

incidencia θ_i mientras que el detector barre el ángulo de difracción $2\theta_i$ en un rango previamente fijado. Los máximos de los picos de difracción están relacionados con las posiciones y tamaño de los átomos de una celda unitaria. La posición de los picos de difracción nos da información de la estructura cristalina del material analizado, mientras que el ancho medio de los picos nos permite conocer el grado de amorficidad del material. En un material amorfo, no existe un orden periódico de largo alcance. Sin embargo un material amorfo puede contener granos pequeños con estructura cristalina.

Los semiconductores en película delgada son frecuentemente depositados en sustratos no cristalinos, con temperaturas de depositación que abarcan rangos muy amplios. Es frecuente, por tanto, que se tenga una película depositada en forma de policristal. Además, algunos sistemas cristalinos crecen en direcciones características preferenciales. La dirección preferida de crecimiento de los cristalitas de CdTe es la (111). La característica principal de estos sistemas es que están compuestos de pequeños cristales distribuidos en forma desordenada dentro del material, con distintas orientaciones planares, teniendo contacto unos con otros a través de lo que se llama frontera de grano. Una consecuencia de ello es la formación de barreras de potencial que afectan a los portadores de carga en la frontera de grano. En términos de estructura cristalina, el sistema no posee orden de largo alcance, ya que un sitio de red en un punto no puede ser trasladado y reproducir el cristal entero. La periodicidad cristalina se da en el interior de estos microcristales, y los picos de difracción de rayos-X nos dan información sobre el tamaño y la dirección planar de tales sistemas.

2.1.a.- Determinación del Tamaño de Grano

Tanto la interferencia constructiva como la destructiva entre un par de rayos luminosos incidentes, tienen su origen en la periodicidad de los arreglos atómicos dentro del cristal. La ley de Bragg (2.1) se cumple rigurosamente bajo condiciones ideales para un cristal perfecto, con un rayo incidente estrictamente monocromático y radiación paralela. Sin embargo estas condiciones no se dan en un experimento real. En particular el análisis de la interferencia destructiva entre dos rayos, nos conduce a una estimación del tamaño de los cristales pequeños. Si la diferencia entre los caminos ópticos de dos rayos dispersados por

los dos primeros planos de un cristal, *no es exactamente la mitad de un número entero de longitudes de onda* (con más propiedad *un entero más un medio*), un rayo que interfiera destructivamente con el primero, tendrá que entrar muchos planos dentro del cristal para que su reflexión cumpla la Ley de Bragg, y anule ese primer rayo. Si el cristal es un *crystalito* de tamaño nanométrico, entonces probablemente ese plano profundo dentro del cristal no exista. De este modo, la cancelación total de ese primer rayo incidente no ocurre. En su lugar aparecerá una pequeña interferencia constructiva. El espectro de difracción mostrará un ensanchamiento del pico de difracción. El análisis de este ensanchamiento, cuando la diferencia entre planos no es exactamente un entero, nos conduce a la expresión de Debye-Scherrer para el cálculo del tamaño de grano. Una diferencia no exactamente entera de caminos ópticos entre dos rayos incidentes, es equivalente a *un par de rayos incidentes a ángulos ligeramente desviados del ángulo de Bragg*. Ver Figura 2.1.

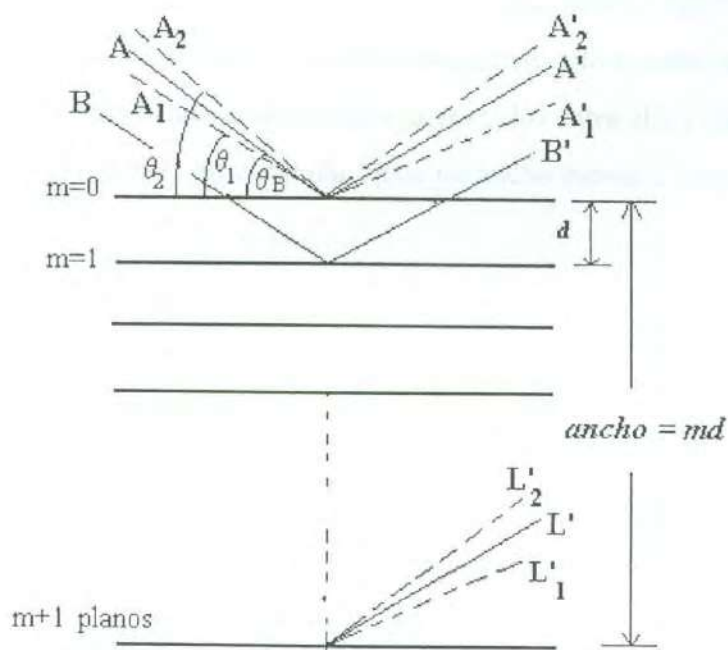


FIGURA 2.1. Efecto del tamaño del cristal en la difracción.

En esta figura, el rayo incidente A , incide a un ángulo θ_B que satisface la Ley de Bragg. Por tanto la diferencia entre los caminos ópticos de A' y B' es una longitud de onda.

La diferencia de caminos ópticos entre A' y L' es de m longitudes de onda. Los rayos difractados A' , B' ,... L' están completamente en fase y forman un pico de amplitud máxima en el detector en el ángulo $2\theta_B$. Los rayos incidentes A_1 y A_2 forman un ángulo θ_1 y θ_2 respectivamente, con $\theta_1 < \theta_B < \theta_2$. En este cristal existen $m+1$ planos. La distancia interplanar es d . El ancho del cristal es $T = md$. La diferencia de fases entre los dos rayos A_1' y A_2' , difractados por los dos primeros planos del cristal no es un número entero de longitudes de onda. La diferencia de fases entre los rayos dispersados A_1' y L_1' , es $m+1$ longitudes de onda. A la mitad de este camino, a una distancia de $(m+1)/2$ planos, habrá un plano dispersor que destruye el rayo incidente A_1 . El plano siguiente anulará el rayo B_1' . Así, los rayos dispersados por la mitad superior del cristal, serán anulados por los rayos dispersados por la mitad inferior. La intensidad total del rayo difractado en el ángulo $2\theta_1$ es cero. Del mismo modo es cero en el ángulo $2\theta_2$, donde θ_2 es tal que el rayo L_2' se encuentra $(m-1)$ longitudes de onda desfasado de A_2' . Los rayos incidentes a ángulos mayores que θ_1 , pero menores que θ_B , no se anulan, y la intensidad constructiva crece desde $2\theta_1$ hasta el máximo en $2\theta_B$. Lo mismo ocurre con los rayos dispersados entre $2\theta_B$ y $2\theta_2$.

La figura de dispersión así obtenida, tiene un ancho medio T , que se muestra en la Figura 2.2.

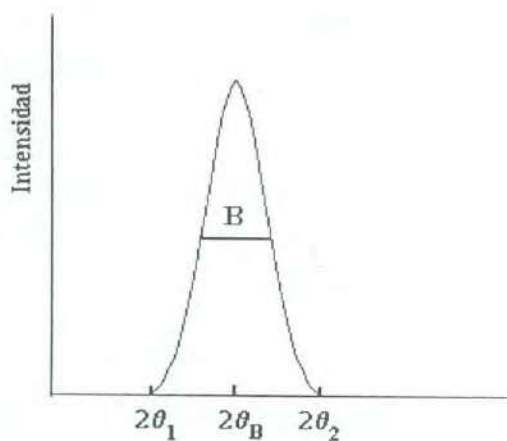


FIGURA 2.2. Anchura media del pico de difracción debido a la pequeñez del cristal.

Este ancho medio se incrementa a medida que el cristal decrece en tamaño, debido a que el rango angular $2\theta_2 - 2\theta_1$ se incrementa cuando m decrece. Aproximadamente ocurre que B , el ancho medio del pico, es:

$$B = 1/2 (2\theta_2 - 2\theta_1) = \theta_2 - \theta_1.$$

La diferencia de caminos ópticos entre los rayos dispersados A_1' con L_1' y A_2' con L_2' , relacionadas con el espesor T del cristal, es:

$$2T \text{ sen } \theta_1 = (m + 1)\lambda$$

$$2T \text{ sen } \theta_2 = (m - 1)\lambda$$

Restando estas dos expresiones, y considerando la aproximación $\theta_1 \sim \theta_B \sim \theta_2$, se tiene:

$$2T \cos 1/2 (\theta_2 + \theta_1) \text{ sen } 1/2 (\theta_2 - \theta_1) = \lambda$$

pero:

$$\text{sen } 1/2 (\theta_2 - \theta_1) \sim 1/2 (\theta_2 - \theta_1) = B/2$$

Por tanto:

$$2T (1/2 (\theta_2 - \theta_1)) \cos \theta_B = \lambda$$

o bien:

$$T = \lambda / (B \cos \theta_B)$$

Un tratamiento más exacto nos conduce a la expresión de Debye-Scherrer:

$$T = 0.94 \lambda / (B \cos \theta_B) \quad (2.2)$$

Todos los picos de difracción tienen un ensanchamiento medible, aún para cristales mayores que 100 nm. El ancho T de la expresión (2.2) no se debe a *efectos de tamaño* de grano exclusivamente [44]. Rayos incidentes no paralelos existen en un experimento real. Además, un rayo incidente no es estrictamente monocromático. La línea K_α del Cu, que se utiliza en este trabajo, tiene una anchura medible de 0.001 Å. Este efecto dispersor es del orden de 0.08° para $\lambda = 1.542$ Å, cuando θ_i se aproxima a 45° . Aún así, la perturbación en los resultados de este trabajo es muy pequeña, pues el ángulo de incidencia utilizado se fijó en 10° , de modo que (2.2) nos da un valor aceptable del tamaño del grano.

Para una muestra dada, las posiciones de los picos del espectro de difracción, se comparan con los de una muestra conocida. Puede haber ciertas variaciones en la posición, relacionadas con defectos estructurales, como tensión o compresión, o bien pueden aparecer

picos desconocidos relacionados con impurezas. Cuando un material se amorfiza, los picos de difracción se retraen, ensanchándose a medida que los granos cristalinos se hacen más pequeños. Un espectro de difracción de un material amorfo, no presenta ningún pico.

2.1.b.- Efecto de Tensión en la red.

La red de un cristal se somete a un esfuerzo cuando un defecto o bien un átomo sustitucional ocupa un volumen distinto del original en un sitio de la red. Esto tiene un efecto medible sobre la constante de red. Si este nuevo volumen es más pequeño, el cristal se tensa. Si es mayor, el cristal se comprime. El efecto se puede detectar por la posición de los picos de difracción de rayos-X: la posición se recorre hacia distancias interplanares mayores cuando los átomos de impureza o defectos cristalinos tienen el efecto de dilatar la red en la dirección planar observada.

Altos valores del ancho de banda prohibida, por sobre el volumen, han sido observados en películas semiconductoras de Si [45] y Ge [46] crecidas por el método de r. f. sputtering, que manifiestan efectos medibles de tensión en la red. Un efecto similar en una red cristalina de CdTe, cuyo parámetro de red en la dirección preferencial de crecimiento (111) se encontró menor al valor de volumen, mostró un aumento en el ancho de banda de energía prohibida [47]. Otros reportes indican que la presencia de la fase hexagonal tiene también el efecto de aumentar el ancho de banda de energía prohibida, mientras que el tratamiento térmico tiende a reducirla de nuevo a consecuencia de los cambios estructurales que sufren las películas. [48,49]

Conocer y controlar la tensión en una estructura cristalina es un aspecto crítico para obtener las propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas deseadas. Muchos de los dispositivos actuales se fabrican con elementos tensionados entre sus capas, para lograr características específicas. Por otra parte, tensiones no deseadas pueden llevar tanto a la degradación en la respuesta del dispositivo, como al rompimiento de los canales internos de conducción. [111]

2.2. Absorción Óptica.

El método más sencillo para investigar la estructura de bandas de energía así como las transiciones electrónicas de los semiconductores, es medir su espectro de absorción. Durante el proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita un electrón desde un nivel bajo de energía hasta un nivel superior. En un experimento de transmisión óptica, se lanza un haz de luz monocromática a través del material semiconductor y se mide la razón entre la intensidad de luz incidente I_0 y la transmitida I , de donde se obtiene el coeficiente de absorción óptica, $\alpha = (1/d)\log(I_0/I)$ donde d es el espesor de la muestra. Esto nos permite tener información sobre las energías de las transiciones que ocurren en el material. Como consecuencia, un espectro de absorción óptica es una fuente de información sobre las propiedades electrónicas de los semiconductores. Cuando un rayo luminoso incide sobre un semiconductor, una fracción de la luz incidente es reflejada y la otra transmitida. Dentro del medio, parte de esta luz es absorbida y dispersada, mientras el resto pasa a través de la muestra. Parte de la radiación absorbida puede ser emitida a frecuencia diferente. Este fenómeno se denomina fotoluminiscencia.

2.2.a.- Absorción Fundamental.

La interacción de la luz con los electrones del sólido, debe cumplir las leyes de conservación de momento y energía. Esta condición conduce a que en casi todos los mecanismos de absorción dentro del medio, deban participar fonones. Ésto se concluye del hecho de que una alta variación del momento de los electrones, no puede ser proporcionada por el sólo impulso de los fotones absorbidos. La absorción intrínseca, o fundamental, está relacionada con las transiciones de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, o transición "banda a banda". En un proceso directo, el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda en la misma posición del vector de onda \mathbf{K} del electrón. Los semiconductores con este tipo de estructura de bandas se denominan de banda directa. Entre ellos se encuentra el CdTe. Cuando los extremos de las bandas no coinciden en el mismo valor de \mathbf{K} el semiconductor es de banda indirecta. (Ver figura 2.3)

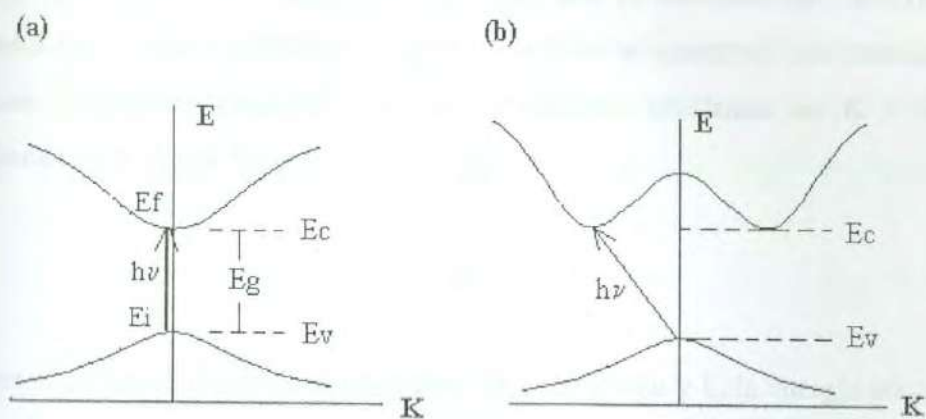


FIGURA 2.3. Transiciones ópticas directas (a) e indirectas (b).

El ancho de banda de energía prohibida E_g , en un semiconductor ocupa un rango entre 0 y 4 eV. La región visible del espectro se extiende desde 740 hasta 360 nm, lo que corresponde a un intervalo de energías desde 1.7 hasta 3.5 eV. Para los fotones con energía $h\nu < E_g$, el semiconductor debería ser transparente. El CdTe tiene un ancho de banda de energía prohibida de 1.5 eV en volumen. Esto significa que fotones con energía de ese orden, excitan electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción.

Una transición indirecta se lleva a cabo con asistencia de fonones. En la figura 2.3 (a) se muestra una estructura de bandas de energía que se pueden aproximar a una parábola cerca de $\mathbf{K} = 0$, en la cual el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia en el mismo valor de la zona de Brillouin ($\mathbf{K} = 0$). En la figura 2.3 (b), tales máximo y mínimo no coinciden, es decir $\mathbf{K}_{\min} \neq \mathbf{K}_{\max}$.

En una transición directa, debe cumplirse:

$$\mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i = \mathbf{K}_{h\nu} \quad (2.3)$$

en donde \mathbf{K}_f , \mathbf{K}_i son los vectores de onda del electrón en los estados final e inicial, mientras que $\mathbf{K}_{h\nu}$ es el vector de onda del fotón incidente. Como la magnitud del vector de onda de un fotón ($K_{h\nu} \sim 10^5 - 10^1 \text{ cm}^{-1}$) es muy pequeña comparada con la del electrón ($K_e = 10^8 \text{ cm}^{-1}$), la regla de selección tiene la forma

$$\mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i = 0 \quad (2.4)$$

lo que significa que durante la interacción del fotón con el electrón, sólo ocurren las transiciones para las cuales el vector de onda del electrón se conserva. Las transiciones directas pueden examinarse asumiendo bandas parabólicas simétricas en $\mathbf{K} = 0$. La transición indicada en la figura 2.3 (a) es de la forma:

$$E_f = E_i + h\nu \quad (2.5)$$

donde E_f , la energía final del electrón en la banda de conducción y E_i la energía inicial del hueco en la banda de valencia están dadas por:

$$E_f = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m_c^*} + E_g \quad (2.6)$$

$$E_i = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m_h^*} \quad (2.7)$$

en donde m^* es la masa efectiva de la partícula en la banda respectiva. En un semiconductor de banda indirecta, como se aprecia en la figura 2.3 (b) pueden ocurrir transiciones directas, pero también pueden ocurrir transiciones para las cuales $\mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i \neq 0$. En este caso, la regla de selección tiene la forma:

$$\mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i = \pm \mathbf{q} \quad (2.8)$$

en donde $\pm \mathbf{q}$ representa el vector de onda de un fonón que puede ser absorbido o emitido.

Por otro lado, un par electrón hueco puede formarse con absorción de luz pasando el electrón a un estado excitado pero sin desligarse completamente del hueco, estableciéndose una configuración hidrogenoide dentro del cristal. Dicho estado excitado se denomina "excitón". La energía de formación de un excitón es menor que E_g . Los excitones pueden formarse con gran facilidad en los dieléctricos, pues la atracción coulombiana es muy fuerte, y el ancho de banda prohibida es muy grande. En los semiconductores, esta atracción es pequeña y por tanto la energía de enlace también lo es. Las órbitas excitónicas pueden abarcar varias celdillas elementales del cristal. En el CdTe el radio del excitón en volumen es del orden de 7.5 nm [50].

Átomos de impureza y defectos influyen también en la absorción óptica. En este caso, la absorción va ligada a la excitación de los centros de impureza o a su ionización.

Por ejemplo, en un cristal tipo n , los electrones de los niveles donadores pueden ser excitados a la banda de conducción, con absorción de energías muy inferiores a E_g . En algunos casos, las impurezas introducen niveles en la banda prohibida, desde los cuales los electrones se excitan a la banda de conducción a expensas de la excitación térmica, por lo que la absorción realmente puede ser observada sólo a bajas temperaturas.

En la Figura 2.4, se muestra un espectro típico de absorción óptica. La absorción tiene lugar en cierto rango $\Delta\lambda$, de modo que el valor de la energía de absorción lo hemos aproximado como el punto de inflexión de la curva [51].

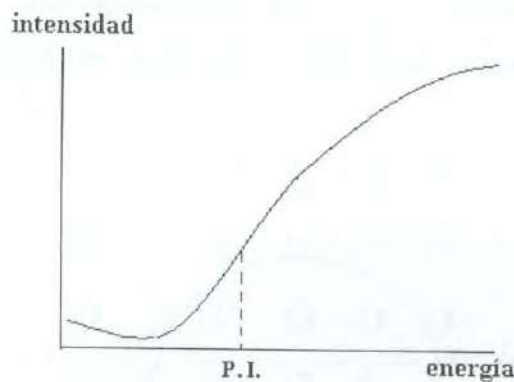


FIGURA 2.4.- Espectro de Absorción óptica.
El punto de inflexión P.I. corresponde al valor E_g .

Efectos de naturaleza cuántica influyen en el valor de la banda de energía prohibida de un material. Cuando la película está compuesta de granos cristalinos de tamaño nanométrico, las fronteras de grano juegan el papel de barreras de potencial para los electrones, produciendo niveles cuantizados en las bandas de valencia y conducción, dando por resultado un valor más alto de la energía de transición fundamental [52,53]. Este efecto ha sido observado en compuestos semiconductores binarios tales como InSb [53], CdSe [54], PbTe [55], CdS y ZnS [56], en compositos vidrio-CdTe [57,58,59], en compositos vidrio-ZnSe [22], y en Si:H [60] y más recientemente en nanoestructuras de CdTe [61, 112].

CAPITULO 3

Modelo del excitón de Wannier en la aproximación de masa efectiva

3.1. Excitón de Wannier.

Una aproximación sencilla a la energía de absorción del semiconductor, por debajo de E_g , estima que la radiación incidente excita un par electrón hueco que permanecen ligados con cierta energía de enlace. Este par ligado se denomina *excitón*. Un excitón puede moverse en el cristal sin transportar carga neta. En la figura 3.1 se muestra un esquema clásico de un excitón de Wannier, cuyo radio ocupa varias distancias interatómicas.

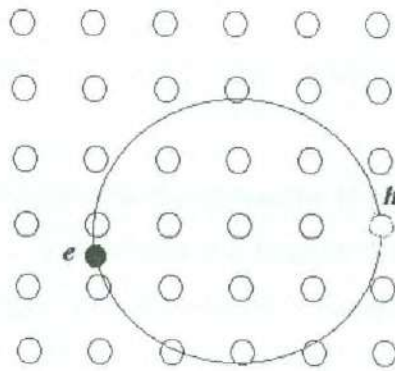


FIGURA 3.1. Excitón de Wannier.

Un par electrón-hueco libre, en un proceso directo, requiere de la absorción de un fotón con energía $\hbar\omega > E_g$. Un excitón se forma con una energía de absorción inferior a ese umbral. Esta diferencia se denomina energía de enlace ("binding energy"). Para calcular los estados de energía de un excitón consideraremos primero el caso sencillo de un átomo hidrogenoide.

Una *impureza donadora* es en primera aproximación un par electrón-hueco ligados en el interior del cristal. El potencial de interacción que existe entre el electrón y el centro

donador, inmersos en la red cristalina de otro material, no es igual al del átomo aislado. La atracción coulombiana entre el centro donador y el electrón débilmente ligado, está apantallada por los electrones centrales del átomo donador, por sus electrones de valencia y por los electrones de los átomos vecinos. Calcular la atracción coulombiana entre el hueco y el electrón en estas condiciones no es sencillo. La aproximación más sencilla consiste en suponer que este apantallamiento puede ser expresado como una reducción del potencial del centro donador en un factor κ que es la constante dieléctrica del material en volumen:

$$V = + \frac{|e|}{\kappa r} \quad (3.1)$$

en donde e es la carga electrónica y r es la distancia entre el centro donador y el electrón.

Como el electrón se mueve dentro del semiconductor, su potencial está afectado por el potencial (periódico) del cristal más el potencial del centro donador. La energía del electrón donador se puede calcular resolviendo la ecuación de Schroedinger:

$$H\Psi(\bar{r}) = E\Psi(\bar{r}) \quad \text{con } H = H_0 + U, \quad U = -e V \quad (3.2)$$

Ψ es la función de onda del electrón, H_0 representa el potencial (periódico) no perturbado del cristal, y U es la energía coulombiana. La función Ψ se debe expandir en términos de una base ortonormal de funciones, cada una de las cuales es solución de la ecuación de onda. Éstas pueden ser funciones de Bloch o funciones de Wannier. Las funciones de Bloch están indexadas con el vector de onda \mathbf{K} del espacio de red recíproca, mientras que las funciones de Wannier están indexadas con los vectores de la red directa \mathbf{R} . Mientras que las funciones de Bloch representan estados extendidos dentro del cristal, las funciones de Wannier representan estados localizados. En otras palabras, cada una es la transformada de Fourier de la otra:

$$\text{Funciones de Bloch:} \quad \psi_{n\mathbf{k}}(\bar{r}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i} a_n(\bar{r}, \mathbf{R}_i) \quad (3.3)$$

$$\text{Funciones de Wannier:} \quad a_n(\bar{r}, \mathbf{R}_i) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_i} \psi_{n\mathbf{K}}(\bar{r}) \quad (3.4)$$

\mathbf{R}_i son vectores de la red directa, \mathbf{K} es el vector de onda en el esquema de zona reducida, N es el número de celdas del cristal, y n es el índice de la banda o nivel de energía.

PROPIEDADES DE LAS FUNCIONES DE WANNIER:

- a_n sólo es función de $\bar{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{R}}_i$
- Forman un conjunto ortonormal completo.
- Son eigenfunciones del operador de red: $\mathbf{R} a_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) a_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$.

3.1.a.- Ecuación de onda para la envolvente de un electrón excitado.

La función de onda para el electrón ligado a una impureza donadora, en términos de funciones de Wannier es la siguiente:

$$\Psi(\bar{\mathbf{r}}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}_i} C_n(\bar{\mathbf{R}}_i) a_n(\bar{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{R}}_i) \quad (3.5)$$

en donde los coeficientes $C_n(\mathbf{R})$ representan las amplitudes de las funciones de Wannier. Son también soluciones de la ecuación de onda y se llaman **envolvente** del excitón.

Representación:
$$|n, \mathbf{R}_i\rangle = a_n(\bar{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{R}}_i)$$

Si $W_n(\mathbf{K})$ son los eigenvalores del hamiltoniano del cristal H_0 :

$$\langle n, \mathbf{R}_i | H_0(\bar{\mathbf{r}}) | n', \mathbf{R}_j \rangle = \delta_{nm} \delta_{ij} W_n \left(-i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right) \quad (3.6)$$

donde $-i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}}$ es el operador correspondiente a \mathbf{K}

El operador U se puede obtener de manera aproximada suponiendo que U varía muy lentamente con la distancia dentro del cristal, de modo que en el rango de una constante de red a_0 , el cambio en U sea muy pequeño comparado con U . Expandiendo entonces $U(\mathbf{r})$ alrededor de \mathbf{R} hasta primer orden en $\Delta U(\mathbf{r})$:

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{R}) + (\mathbf{r} - \mathbf{R}) \Delta U(\mathbf{R}) \quad (3.7)$$

Usando esta aproximación obtenemos:

$$\langle n, \mathbf{R}_i | U(\bar{\mathbf{r}}) | n', \mathbf{R}_j \rangle = U(\bar{\mathbf{R}}) \delta_{nm} \delta_{ij} + (\bar{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{R}}) \nabla U(\bar{\mathbf{R}}) \delta_{nm} \delta_{ij} \quad (3.8)$$

si $(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ cae dentro de una celda primitiva, entonces es del orden de a_0 , la constante de red, y por tanto el segundo término en (3.8) es muy pequeño comparado con el primero, y puede despreciarse. Luego, la suma de (3.6) y (3.8) es:

$$\langle n, \mathbf{R}_i | H(\bar{\mathbf{r}}) | n', \mathbf{R}_j \rangle \cong \delta_{nn'} \delta_{ij} \left[W_n \left(-i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right) + U(\bar{\mathbf{R}}) \right] \quad (3.9)$$

El hamiltoniano, aplicado a la función de onda del electrón (3.5) es:

$$\mathbf{H} \left\{ N^{-1/2} \sum_{ni} C_n(\bar{\mathbf{R}}_i) a_n(\bar{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{R}}_i) \right\} = E N^{-1/2} \sum_{ni} C_n(\bar{\mathbf{R}}_i) a_n(\bar{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{R}}_i) \quad (3.10)$$

Haciendo el producto interno con $a_n(\bar{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{R}}_i)$ se llega a una ecuación de onda para la envolvente C_n del electrón excitado:

$$\left[W_n \left(-i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right) + U(\bar{\mathbf{R}}) \right] C_n(\bar{\mathbf{R}}) = E C_n(\bar{\mathbf{R}}) \quad (3.11)$$

Para una banda de conducción parabólica de un semiconductor no degenerado e isotrópico, con su mínimo en el centro de la zona:

$$W_n \left(-i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right) = E_c(\bar{0}) + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m} \quad (3.12)$$

donde $E_c(\bar{0})$ es nivel más bajo de la banda, igual a E_g , y m es la masa efectiva adecuada. Substituyendo (3.12) en (3.11):

$$\left[\frac{\hbar^2 \left(-i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right)^2}{2m^*} + U(\bar{\mathbf{R}}) \right] C_n(\bar{\mathbf{R}}) = [E - E(\bar{0})] C_n(\bar{\mathbf{R}}) \quad (3.13)$$

Esta es la ecuación de onda para la envolvente de un electrón excitado, en la aproximación denominada de masa efectiva (EMA), en un esquema de bandas parabólicas, con superficies esféricas de energía constante. Es equivalente a la ecuación de onda de una partícula con masa efectiva m^* moviéndose en un potencial U afectado por el factor κ .

3.2. Energía del Excitón.

A diferencia del caso anterior en el que se encontró la ecuación de onda de un electrón en el interior del cristal, ligado a un centro fijo, ahora consideraremos al electrón y al hueco *moviéndose juntos* en el interior del cristal.

El hamiltoniano de un par electrón-hueco ligados, en el interior de un cristal semiconductor de constante dieléctrica κ , asumiendo para el potencial entre ambos la forma (3.1), es:

$$\mathbf{H} = \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_h^2}{2m_h} - \frac{e^2}{\kappa|r_e - r_h|} \quad (3.14)$$

en donde p representa el operador de energía cinética de cada partícula, m es la masa respectiva, y r es la distancia de cada partícula a un origen arbitrario. La función de onda del excitón, la escribiremos como una combinación lineal de funciones de onda de Wannier del electrón y del hueco:

$$\Psi(r_e, r_h) = N^{-1/2} \sum_{R_e, R_h} \Phi(R_e, R_h) a_{R_e}(r_e) a_{R_h}(r_h) \quad (3.15)$$

La función Φ (envolvente del excitón) satisface la expresión (3.13):

$$\hat{H}\Phi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{R_e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{R_h}^2 - \frac{e^2}{\kappa|R_e - R_h|} \right] \Phi = (E - E(0))\Phi \quad (3.16)$$

En el sistema centro de masa, $R = R(R_e, R_h)$ y $r = r(R_e, R_h)$:

$$R = \frac{m_e R_e + m_h R_h}{m_e + m_h}, \quad r = R_e - R_h$$

Mediante una poca de álgebra se obtienen los operadores ∇ 's:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{\kappa r} \right] \Phi = [E - E(0)]\Phi \quad (3.17)$$

en donde $M = m_e + m_h$, se denomina masa traslacional o masa total excitónica, en tanto que $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ con μ la masa efectiva reducida. Usualmente se propone Φ como un producto y E como una suma:

$$\Phi(r,R) = \phi(r)\psi(R), \quad E = E_r + E_R \quad (3.18)$$

con lo cual, (3.17) se desacopla y se separa en:

$$(a) \quad \left(\frac{-\hbar^2}{2M} \right) \nabla_R^2 \psi(R) = E_R \psi_R, \quad (3.19)$$

$$(b) \quad \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{\kappa r} \right) \phi(r) = E_r \phi(r)$$

La ecuación (3.19.a) describe una partícula libre de energía $E_{ke} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$ que representa la energía cinética del centro de masa del excitón. Su función de onda es: $\psi(R) = A e^{iK \cdot R}$

Las soluciones de (3.19.b) se encuentran del modo convencional: se sustituye $\phi(r)$ por el producto $\mathcal{Y}(\varphi)\Theta(\theta)R(r)$. La función radial $R(r)$ tiene solución en términos de polinomios asociados de Laguerre [62], lo que nos permite obtener los eigenvalores de la energía para (3.19.b):

$$E_r = - \mu e^4 / 2 \kappa^2 \hbar^2 n^2$$

con $n = 1, 2, 3, \dots$

Finalmente, considerando $E_r = E - E(\mathbf{0})$, la forma de la energía es:

$$E(n) = E_r(\bar{0}) - \frac{R^*}{n^2} \quad (3.20)$$

$E_r(\mathbf{0}) = E_g$ y $R^* = \mu e^4 / 2 \hbar^2 \kappa^2$, se llama energía de Rydberg. Por tanto la energía total del excitón es:

$$E_{nlm} = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{R^*}{n^2} \quad (3.21)$$

En la Figura 3.2 se presenta un esquema de los estados de energía del excitón correspondientes a (3.21):

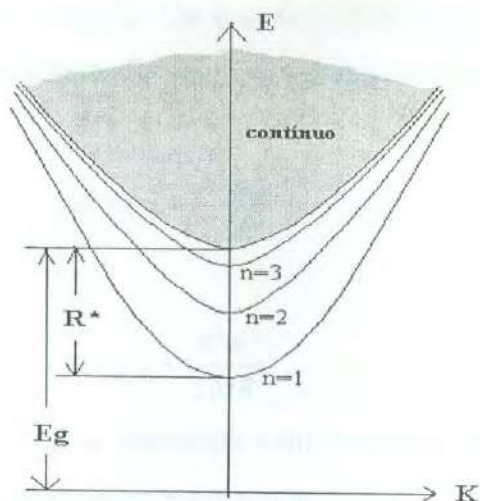


FIGURA 3.2. Niveles de energía de un Excitón de Wannier.

3.3.-Límites del efecto de confinamiento

Al. L. Efros [63] resolvió (3.16) en los casos límites $R/r_B \ll 1$, y $R/r_B \gg 1$, considerando un confinamiento esférico con paredes impenetrables (potencial infinito) en donde la interacción coulombiana es *mucho menor* que la energía cinética. En el caso de cristales pequeños, la atracción coulombiana se reduce por el efecto del confinamiento y las partículas se mueven *quasi-independientemente*. Despreciando dicha interacción, la parte radial (3.19.b) se transforma en una ecuación de Bessel, con R una función de Bessel de orden $l+1/2$:

$$R(vr) = J_{l+1/2}(vr)/(vr)^{1/2} \quad (3.22)$$

en donde $v^2 = 2mE/\hbar^2$.

La condición de frontera es $J_0(vR) = 0$ donde R es el radio del cristalito. La primera raíz de J_0 es $vR = \pi$. De aquí se tiene:

$$E_{\min} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2} \quad (3.23)$$

con m la masa efectiva apropiada. De acuerdo con este modelo, la transición más baja para un excitón en los casos límites $R \ll r_B$ y $R \gg r_B$ es la siguiente:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad R/r_B \ll 1 \quad (3.24)$$

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad R/r_B \gg 1 \quad (3.25)$$

El caso $R/r_B \ll 1$ se denomina confinamiento fuerte. El segundo caso se llama confinamiento débil. Es importante notar que la masa reducida domina el primer caso, en tanto que la masa traslacional domina el segundo. Algunos reportes de absorción óptica indican que para el caso de un confinamiento débil, la expresión (3.29) describe adecuadamente los valores experimentales [64].

3.4.- Nanoestructuras: Confinamiento débil

La conducta de un exciton confinado difiere de la de un excitón en el volumen del cristal porque ahora ambas partículas, separadas un radio de Bohr, se encuentran perturbadas por la barrera de potencial del cristalito que las confina. Si R , el radio del cristalito es mucho mayor que r_B , el radio de Bohr del excitón, aquél puede moverse entre las barreras como una partícula libre con masa total M . Si $R < r_B$, las propiedades del exciton se modifican substancialmente. Por ejemplo, la energía de enlace del excitón se incrementa como resultado del confinamiento.

Supongamos en primera aproximación que el cristalito se puede representar como un pozo cuadrado de longitud L , limitado por un potencial de la forma:

$$V(z) = \begin{cases} 0 & -L/2 \leq z \leq L/2 \\ V_0 & z < -L/2, \quad z > L/2 \end{cases} \quad (3.26)$$

Este potencial se construye con dos semiconductores de banda de conducción similar, crecidos alternadamente en la dirección z (que pueden ser un semiconductor *base* y el

mismo semiconductor *oxigenado*) . Los estados de energía de un electrón confinado entre las paredes se encuentran resolviendo (3.17), dentro y fuera del pozo de potencial:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_A^*} \frac{\partial^2}{\partial R^2} C_A(\bar{R}) = [E - E_A(\bar{0})] C_A(\bar{R}) \quad -L/2 < z < L/2 \quad (3.27)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_B^*} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_0 \right] C_B(\bar{R}) = [E - E_A(\bar{0})] C_B(\bar{R}) \quad z > L/2 \text{ o } z < -L/2 \quad (3.28)$$

en donde los subíndices A y B se refieren al interior o exterior del pozo, y E_A es el nivel de la banda de conducción en el pozo. Como el confinamiento depende sólo de la dirección z , las funciones de onda son separables en un producto de dos funciones:

$$C_{A,B}(x,y,z) = \phi_{A,B}(x,y) \psi_{A,B}(z)$$

en donde $\phi_{A,B}$ corresponde a una partícula libre, con soluciones ondas planas en el plano x - y . Excepto por el hecho de que las masas efectivas pueden ser diferentes dentro y fuera del pozo, la función $\psi_{A,B}(z)$, con $k_x = k_y = 0$, satisface una ecuación idéntica a la ecuación de una partícula confinada en un pozo y referida en los textos de mecánica cuántica [62]. Los niveles de energía del electrón en el pozo se denominan subbandas, para distinguirlos de los niveles en el cristal. La función de onda $\phi_B(x,y)\psi_B(z)$ en este caso describe una onda evanescente, paralela a las paredes del pozo, pero decayendo al penetrar las paredes. En general, no hay expresiones analíticas para la energía, excepto cuando V_0 es infinito. En este caso, la partícula está completamente confinada y $m_A^* = m_B^*$. En el caso $m_A^* \neq m_B^*$, la condición de continuidad en las derivadas es la siguiente:

$$\frac{1}{m_A^*} \frac{\partial \phi_A}{\partial z} = \frac{1}{m_B^*} \frac{\partial \phi_B}{\partial z} \quad (3.29)$$

Esta condición asegura la continuidad del flujo de partículas a través de la interfase. La masa efectiva de las partículas puede ser diferente dentro y fuera de las paredes del cristal.

Los niveles de energía obtenidos en el caso isotrópico, sólo son una aproximación al caso real. La masa efectiva en un semiconductor en general, no es isotrópica, y además debe cumplirse (3.25).

3.5.- Cristales pequeños: Fuerte confinamiento.

Si los cristalitas son suficientemente pequeños se asume el diámetro del excitón en el estado 1s (el estado más bajo de energía) como la medida de los cristales en la que tiene lugar un efecto cuántico apreciable. Cuando el tamaño del cristal se aproxima a este valor, las interacciones del electrón y el hueco con las paredes del cristal dominan la dinámica del sistema. El radio de Bohr del excitón para el CdTe, en volumen, es del orden de 7 nm. Por tanto, cristalitas de un tamaño en el orden de 15 nm, deben mostrar desviaciones significativas de la expresión (3.21), debido al espacio reducido, y la interacción con la pared del cristal. Los intentos por encontrar expresiones para la energía de confinamiento, consideran resolver (3.16) mediante variación de parámetros. Kayanuma [65], utilizando la forma de serie hipergeométrica confluyente para la solución radial de (3.19.b) y un potencial de barrera infinita, ajustando convenientemente los parámetros, encontró una forma asintótica para la energía en un régimen intermedio entre $R/r_B \ll 1$, y $R/r_B \gg 1$.

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1.786 \frac{e^2}{\kappa R} - 0.248 E_{RY} \quad (3.30)$$

en donde e es la carga electrónica y E_{RY} es la *energía efectiva de Rydberg*. En el caso de un semiconductor de banda directa, con masa efectiva del hueco mucho mayor que la masa efectiva del electrón, entonces $\mu \sim m_e$, y E_{RY} es comparable con la energía de enlace excitónica [66]. Algunos datos experimentales han sido descritos adecuadamente con esta aproximación [67,68]. La expresión (3.30) indica que a menor tamaño del cristal, mayor es el término de energía cinética comparado con los otros dos términos de la expresión.

El incremento en la energía, en el régimen de fuerte confinamiento, en general puede diferir experimentalmente de (3.30). Mediante una aproximación de enlace fuerte (TB), algunos autores han tratado estas diferencias para materiales como CdS [34]. La

divergencia experimental de la energía con los modelos en este régimen, ha sido tratada también mediante aproximaciones teóricas complicadas basadas en el método denominado pseudopotenciales semiempíricos de onda plana, que incluye el efecto de acoplamiento spin-órbita [69]. En este régimen, la elección de una barrera de potencial finita es fundamental.

Mediante consideraciones más sencillas, J. L. Marín *et al* [70] consideran la solución de (3.19.b) agregando el efecto de un potencial finito en las paredes del cristal:

$$\frac{d^2R}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dR}{dR} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(V_0 + E + \frac{e^2}{\kappa r} - \frac{\hbar^2 L^2}{2\mu r^2} \right) R = 0 \quad (3.31)$$

V_0 es la suma de los potenciales de la pared del cristal, que afectan al electrón y al hueco. La función de onda propuesta en este método es:

$$\psi_A = C(R - \alpha r_{ii}) (R - \alpha r_e) e^{-\alpha(r_e + r_h)} \quad (3.32)$$

$$\psi_B = D(r_e r_h)^{-1} e^{-\beta(r_e + r_h)} \quad (3.33)$$

donde A y B se refieren al interior y exterior del cristal respectivamente, mientras que α, β son parámetros variacionales relacionados mediante

$$\frac{1}{m_A^*} \frac{1}{\psi_A} \frac{\partial \psi_A}{\partial r} \Big|_R = \frac{1}{m_B^*} \frac{1}{\psi_B} \frac{\partial \psi_B}{\partial r} \Big|_R \quad (3.34)$$

Esta expresión, similar a (3.29), es una relación entre masas efectivas dentro y fuera del cristalito. Las constantes C y D se encuentran mediante la condición de normalización y continuidad de la función de onda en la frontera del cristal. El parámetro α (β) se encuentra mediante (3.34) y la minimización del funcional de la energía.

CAPITULO 4

Desarrollo Experimental

4.1.- Sistema de r. f. sputtering.

La técnica de erosión catódica por radiofrecuencia (r.f. sputtering), consiste en devastar una superficie (blanco) mediante bombardeo de iones positivos de un gas inerte, acelerados por una polarización negativa del blanco. Esta técnica es eficiente para crecer películas delgadas de materiales que, por otros métodos resulta difícil. Por ejemplo, la técnica de *erosión catódica por corriente directa* o d. c. sputtering, es muy ineficiente para crecer óxidos y semiconductores de alta resistividad. En este caso, el problema que ocurre es que el blanco que inicialmente se encuentra a un potencial negativo, rápidamente se neutraliza con la carga positiva del bombardeo iónico por lo que, para sostener un bombardeo iónico sobre el blanco, es necesario elevar el voltaje hasta 5 kV. Esta dificultad fue resuelta con la aplicación alterna de un voltaje de polarización por radiofrecuencia [71-74], lo que dió origen precisamente al sistema de erosión catódica por radiofrecuencia ("r. f. sputtering"). La versatilidad de este sistema permite indistintamente el crecimiento de películas conductoras, semiconductoras y aislantes de gran calidad. Por otro lado, no es un equipo tan costoso ni complejo como son en la actualidad los sistemas de deposición "capa por capa". Mediante este método se han crecido exitosamente materiales tan disímiles como elementos semiconductores (Si [75], Ge [76]), compuestos III-V (GaAs [77], GaSb [78], InSb [78]), compuestos II-VI (CdSe [79], y CdS [80]), semiconductores refractarios como el SiC [81], compuestos ferroeléctricos como el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [82], óxidos (In_2O_3 [83], Al_2O_3 [84], ZnO [85], CdO [86]), vidrios pyrex [87] y plásticos [88].

La erosión catódica es un proceso de transferencia de energía, en donde un ión incidente sobre el blanco produce un impulso primario sobre una partícula de la superficie. La partícula golpeada puede penetrar más en el material, o bien, ser expulsada violentamente. Las partículas expulsadas se empalman paulatinamente sobre el sustrato, generando películas de alta homogeneidad y composición estructural semejante a la del

blanco. Estudios diversos realizados sobre la naturaleza de las partículas emitidas muestran que en general, éstas son átomos o grupos de átomos eléctricamente neutros, y sólo una pequeñísima fracción tiene carga eléctrica. Mediante esta técnica pueden obtenerse partículas con energías promedio tan altas como 100 eV, a diferencia de las partículas generadas por evaporación térmica, cuyas energías son del orden de 0.2 eV. [51] En un ciclo de radiofrecuencia, el potencial entre las placas del capacitor (formado por el blanco y el sustrato) oscila entre máximos positivo y negativo. Debido a su gran movilidad, electrones del plasma son desviados hacia los electrodos cuando éstos son cargados positivamente. Al cambiar el signo, los iones positivos del plasma, son acelerados hacia el blanco, desprendiendo material a causa de los choques. Debido a la mayor masa de los iones positivos, la relativa lentitud de su movimiento impide la total cancelación de la carga negativa del blanco. Al revertirse de nuevo el signo de la polarización, nuevos electrones cargan negativamente el blanco, lo que origina que éste último, en promedio, siempre esté cargado negativamente.

El orden de operaciones en cada experimento es el siguiente:

- 1.-Fijar el voltaje de polarización en el valor adecuado.
- 2.-Descompresionar la cámara de alto vacío hasta alcanzar una presión mínima (del orden de 5×10^{-7} Torr.), lo que elimina al máximo la presencia de óxidos indeseables y vapor de agua.
- 3.-Enseguida inyectar oxígeno seguido de nitrógeno y argón en las proporciones adecuadas hasta alcanzar una presión parcial del orden de 3~10 mT.
- 4.-Aplicación del voltaje alterno mediante una fuente de radiofrecuencias, que genera una señal AC de 13.56 Mhz y amplitud variable, lo que induce la generación del plasma luminoso de argón-nitrógeno-oxígeno.

En la figura 4.1 se muestran los detalles de la cámara de vacío.

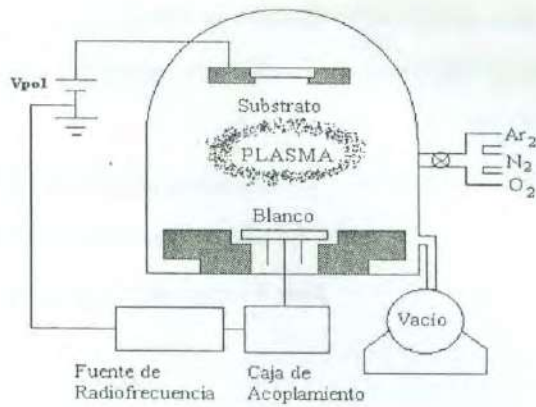


FIGURA 4.1. Diagrama del Sistema de R. F. Sputtering

El aparato empleado es un sistema de erosión catódica por radiofrecuencia marca Varian. Dependiendo de la potencia de salida (50 Watts en este caso), se logra una amplitud pico a pico del orden de 200 V. El acoplamiento de la fuente de radiofrecuencias con el condensador blanco-substrato, se logra mediante un sistema de condensadores variables situados dentro de la caja de acoplamiento. La señal de salida es conectada directamente al blanco. Este blanco es una pastilla de CdTe puro (99.999 % de pureza), de 1 pulgada de diámetro, marca CERAC INC, que se fabrica comprimiendo polvo de CdTe mediante una presión de 740 kg/cm^2 . El resto del sistema campana de vacío, ánodo metálico, etc se aterriza, a excepción del substrato, que se mantiene a un voltaje de polarización constante. La separación entre substrato y blanco es de 5 cm. El vacío se logra mediante una bomba mecánica y una bomba difusora. La entrada de gases se efectúa a través de válvulas de control micrométrico. La temperatura del substrato se mide con un termopar de cobre-constantán.

El substrato es vidrio Corning 7059, que es un vidrio relativamente libre de contaminantes metálicos. Por otro lado, las películas depositadas sobre vidrio pueden someterse a altas temperaturas de tratamiento térmico, sin deformación del substrato. Asimismo, este vidrio es transparente en el visible, absorbiendo abajo de los 350 nm (arriba de 3.5 eV) de modo que no perturba el espectro de absorción de las películas semiconductoras ($E_g < 3.5 \text{ eV}$). Sin embargo, la radiación de rayos-X refleja un espectro

de difracción dominado por el material amorfo del vidrio, que debe ser considerada al analizar estos espectros para distinguir la difracción deseada. El proceso de limpieza de los vidrios es el siguiente:

- 1.-Lavado con agua deionizada, jabón sin sales y tallado con hule espuma.
- 2.-Baño de tricloroetileno en ultrasonido por 15 min.
- 3.-Lavado con acetona en ultrasonido por 15 min..
- 4.-Lavado con metanol.
- 5.-Secado con nitrógeno.

Para todos los crecimientos se utilizaron gases de Ar, N₂ y O₂ de ultra-alta pureza (99.999 %) marca Linde. La presión parcial de cada gas se mide consecutivamente con las válvulas de control micrométrico. Los gases se introdujeron en el siguiente orden: oxígeno, nitrógeno y argón, hasta alcanzar la presión de crecimiento ($\sim 10^{-3}$ Torr). Las condiciones de crecimiento están determinadas por la potencia de radiofrecuencia, la presión mínima de la cámara, la presión total de los gases durante el crecimiento, la proporción de gases empleados, la temperatura del sustrato, el voltaje de polarización y el tiempo de crecimiento. Con una potencia de RF alta, las partículas expulsadas del blanco son grandes, la película en el sustrato crece más rápido, pero en forma inhomogénea. Cuando se busca que parte de los elementos gaseosos presentes en el plasma reaccionen en el sustrato con el material proveniente del blanco en forma más homogénea, se requieren potencias RF bajas, aunque en este caso, se reduce la razón de crecimiento.

Una trampa de nitrógeno se mantiene funcionando durante los crecimientos, lo que contribuye a la limpieza del sistema. Una vez encendido el plasma, se permite un bombardeo iónico de limpieza de la pastilla, durante 10 a 15 minutos, antes de quitar el obturador que protege el sustrato.

4.2.-Tratamiento térmico.

Algunas muestras se sometieron a un tratamiento térmico. Fueron introducidas en un horno, en atmósfera de Ar, y calentadas durante tres horas a diversas temperaturas. El horno es marca Lindberg G. S., y consiste básicamente un tubo recto de 65 cm de largo por 10 cm de diámetro, en donde se introduce un tubo de cuarzo dentro del cual se han

4.3.-Fabricación de las Películas.

Se fabricaron 4 series de muestras de películas delgadas de CdTe:O. Dichas series se denominaron Z,T, S y M. En cada serie se varió la presión parcial de N₂, o bien la de O₂, con lo que se consiguieron distintos niveles de concentración de oxígeno. Los contenidos en porcentaje atómico de oxígeno se midieron con espectroscopía Auger, usando los factores de sensibilidad de Wang [27,89]. De este modo comprobamos que el N₂ no penetra en la red del CdTe, de acuerdo con reportes previos [27]. El espesor promedio de las películas fue de 200 nm y el tiempo de depositación fué de 3 horas. Cada serie se creció bajo condiciones térmicas distintas en la cámara de r. f. sputtering.

Serie Z: Z1, Z2 y Z3.

Estas muestras fueron crecidas a temperatura ambiente (~ 20° C). Se varió la presión parcial de nitrógeno. No se aplicó voltaje de polarización al sustrato. La presión mínima de la cámara se mantuvo fija en 5×10^{-7} T. Las presiones parciales de oxígeno y argón también se mantuvieron fijas en 1×10^{-7} T y 3×10^{-3} T respectivamente.

MUESTRA Z1.-Presión parcial de nitrógeno: 5×10^{-6} T. Contenido de oxígeno: 0.15 %.

MUESTRA Z2.-Presión parcial de nitrógeno: 1×10^{-5} T. Contenido de oxígeno: 0.3 %.

MUESTRA Z3.-Presión parcial de nitrógeno: 5×10^{-4} T. Contenido de oxígeno: 3.5 %.

Serie T: T1, T2, T3, T4.

Estas muestras fueron crecidas sobre un sustrato cuya temperatura se fijó en 500° C, con el objeto de estudiar el efecto que un sustrato "caliente" produce sobre las películas con bajo nivel de contenido de oxígeno. De nuevo se varió la presión parcial de nitrógeno. La temperatura ambiente fue de 20° C en todos los crecimientos. Para todas las muestras, la presión mínima de la cámara fue de 1.5×10^{-5} T, la presión de Ar se fijó en 10 mT, y el voltaje de polarización se fijó en +120 V. No se dejó entrar oxígeno en la cámara, a pesar de lo cual éste apareció en pequeñas cantidades, de acuerdo a las mediciones con espectroscopía Auger.

MUESTRA T1.-Presión parcial de nitrógeno: 0. Contenido de oxígeno: 0.01 %.

MUESTRA T2.-Presión parcial de nitrógeno: 5×10^{-5} T. Contenido de oxígeno: 1.5 %.

MUESTRA T3.-Presión parcial de nitrógeno: 1×10^{-4} T. Contenido de oxígeno: 3.0 %.

MUESTRA T4.-Presión parcial de nitrógeno: 1.5×10^{-4} T. Contenido de oxígeno: 3.2 %.

Serie M: M1 y M2

En este caso variamos la presión parcial de oxígeno. La presión mínima fue de 2×10^{-5} Torr. La presión total de la cámara fue de 1.2×10^{-2} T. La presión de Ar se fijó en 10 mT. La temperatura del substrato fue de 20° C. Se fijó la presión parcial del nitrógeno en 1×10^{-3} T. Las muestras se sometieron a tratamiento térmico posterior al crecimiento.

MUESTRA M1.-Presión parcial de oxígeno: 1×10^{-4} T. Contenido de oxígeno: 33 %. Se sometió la muestra a tratamiento térmico de 300° C en atmósfera inerte de Ar durante 3 horas.

MUESTRA M2.-Presión parcial de oxígeno: 2×10^{-4} T. Contenido de oxígeno: 57 %. Se sometió una pieza de la muestra a tratamiento térmico de 500° C en atmósfera inerte de Ar durante 3 horas.

Serie S: S1 y S2.

La presión parcial de nitrógeno se varió para cada muestra. La presión mínima de la cámara fue de 5×10^{-7} T. La presión parcial de oxígeno se fijó en 1×10^{-5} T. La presión parcial Ar se fijó en 3 mT. La temperatura del substrato fue de 20° C. El voltaje de polarización se fijó en + 120 V.

MUESTRA S1.-Presión parcial de nitrógeno: 1×10^{-4} T. Contenido de oxígeno: 30 %. Tratamiento térmico posterior durante 3 horas en atmósfera de Ar a cuatro piezas de esta muestra, a las temperaturas de 60, 80, 300 y 350° C, respectivamente.

MUESTRA S2.- Presión parcial de nitrógeno: 4×10^{-4} T. Contenido de oxígeno: 50 %. Tratamiento térmico posterior durante 3 horas en atmósfera de Ar a 6 piezas de la muestra a las temperaturas de 60, 80, 100, 300, 350 y 400° C, respectivamente.

En la Tabla 1 se resumen los parámetros de crecimiento de todas las series.

CAPÍTULO 5

TABLA 1

MUESTRA	VOLTAJE DE POLARIZACION	PRESIÓN MÍNIMA	TEMP. DE SUBSTRATO	PRESIÓN N ₂	PRESIÓN O ₂	PRESIÓN Ar	% Atóm. OXÍGENO	TRATAM. TÉRMICO
Z1	0	5×10^{-7} T	20° C	5×10^{-6} T	1×10^{-7} T	3mT	0.15*	-
Z2	0	5×10^{-7} T	20° C	1×10^{-5} T	1×10^{-7} T	3mT	0.3*	-
Z3	0	5×10^{-7} T	20° C	5×10^{-4} T	1×10^{-7} T	3mT	3.5*	-
T1	120 V	1.5×10^{-5} T	500° C	0 T	0 T	10 mT	0.01*	-
T2	120 V	1.5×10^{-5} T	500° C	5×10^{-5} T	0 T	10 mT	1.5*	-
T3	120 V	1.5×10^{-5} T	500° C	1×10^{-2} T	0 T	10 mT	3.0*	-
T4	120 V	1.5×10^{-5} T	500° C	1.5×10^{-4} T	0 T	10 mT	3.2*	-
M1	0 V	1.5×10^{-5} T	20° C	0 T	1×10^{-4} T	10 mT	33	300° C
M2	0 V	2×10^{-5} T	20° C	0 T	2×10^{-4} T	10 mT	57	500° C
S1	120 V	5×10^{-7} T	20° C	1×10^{-4} T	1×10^{-5} T	3 mT	30	60° C
S1	120 V	5×10^{-7} T	20° C	1×10^{-4} T	1×10^{-5} T	3 mT		80° C
S1	120 V	5×10^{-7} T	20° C	1×10^{-4} T	1×10^{-5} T	3 mT		300° C
S1	120 V	5×10^{-7} T	20° C	1×10^{-4} T	1×10^{-5} T	3 mT		350° C
S2	120 V	1.5×10^{-5} T	20° C	4×10^{-4} T	1×10^{-5} T	3 mT	50	60° C
S2	120 V	1.5×10^{-5} T	20° C	4×10^{-4} T	1×10^{-5} T	3 mT		80° C
S2	120 V	1.5×10^{-5} T	20° C	4×10^{-4} T	1×10^{-5} T	3 mT		100° C
S2	120 V	1.5×10^{-5} T	20° C	4×10^{-4} T	1×10^{-5} T	3 mT		300° C
S2	120 V	1.5×10^{-5} T	20° C	4×10^{-4} T	1×10^{-5} T	3 mT		350° C
S2	120 V	1.5×10^{-5} T	20° C	4×10^{-4} T	1×10^{-5} T	3 mT		400° C

(*) Valores extrapolados a partir de [28].

CAPITULO 5

Resultados Experimentales

5.1.- Espectros de Difracción de Rayos-X

Las medidas de difracción de rayos-X fueron hechas con un aparato D500 SIEMENS (línea Cu- k_{α}). Los espectros demuestran que de los crecimientos resultaron películas policristalinas o películas amorfas, dependiendo de la concentración de oxígeno introducido en la estructura. Asimismo, se verificó que el tratamiento térmico promueve la cristalización de las películas amorfas. En todos los casos se observaron tres picos principales de CdTe cúbico: el más intenso, que corresponde a la dirección preferida de crecimiento (111) en 23.6° , mientras que los otros dos (220) en 39° y (311) en 46° [26]. La introducción sistemática de nitrógeno en la campana permite la incorporación de oxígeno en las películas, como lo demuestra el análisis de composición química efectuado con espectroscopía Auger. En la Figura 5.1 se muestran los espectros de difracción de las muestras Z. El contenido de oxígeno aumenta hacia arriba en la figura. El pico en dirección (111) es muy delgado e intenso para las muestras Z, lo que implica un tamaño de grano grande y calidad cristalina elevada.

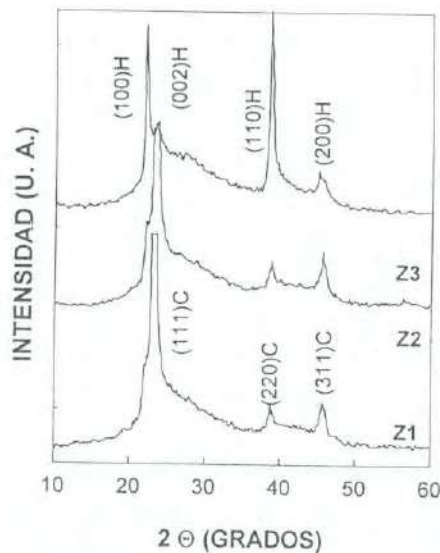


FIGURA 5.1. Espectro de Difracción de las muestras Z

La forma del patrón de difracción, muestra picos delgados y bien definidos sobre un fondo amorfo determinado por curvas anchas de intensidad reducida, que corresponden al material del sustrato de vidrio Corning utilizado.

Es posible distinguir una evolución estructural en estas muestras. El pico principal (111) se divide claramente en dos picos menos intensos cuya posición coincide con los picos de una estructura hexagonal en dirección (100) y (002) señalados en la figura. Ésto representa un cambio de la fase cúbica a la fase hexagonal [90]. Asimismo, el aumento en la intensidad del pico de dirección hexagonal (110) es señal también de la aparición de la nueva fase.

La figura 5.2 muestra el espectro de difracción de rayos-X para las muestras T. A diferencia de las muestras Z, estas películas fueron depositadas sobre sustrato caliente. Sobre el fondo amorfo del vidrio, son visibles los picos principales de difracción de la fase cúbica. El pico en dirección (111) se vuelve notoriamente ancho y pequeño al aumentar el contenido de oxígeno.

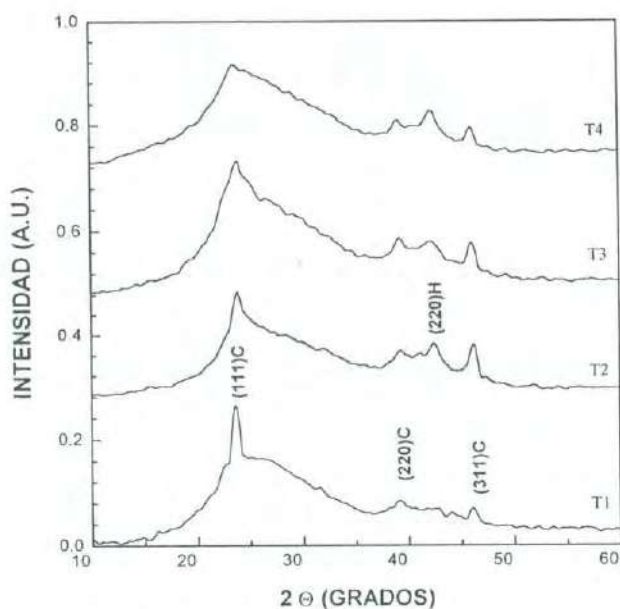


FIGURA 5.2. Espectro de difracción de las muestras T

La intensidad de los otros dos picos principales de difracción en 39° y en 46° permanece aproximadamente la misma. Sin embargo, ahora es posible distinguir la

aparición de un nuevo pico de difracción, correspondiente a la fase hexagonal del CdTe en 42.5° en dirección (103), lo que indica la coexistencia de ambas fases hexagonal y cúbica en estas películas. Por otro lado, en esta figura puede apreciarse una alteración del orden cristalino al aumentar el contenido de oxígeno, ya que las muestras contienen picos de difracción cada vez más pequeños, lo que indica que el oxígeno induce amorfización.

La serie denominada S1 fue sometida a tratamiento térmico, ya que el espectro de difracción de las muestras depositadas sin ningún tratamiento, "as grown", no presentó picos de difracción, lo que es señal de una naturaleza amorfa. En este caso el elevado contenido de oxígeno (30 %) no permite la cristalización en condición *as grown*, pero tratamientos térmicos subsecuentes nos permiten observar una cristalización paulatina de las muestras. El espectro de difracción para las muestras S1 tratadas térmicamente se presenta en la Figura 5.3. La temperatura de tratamiento aumenta de abajo a arriba y se indica en la figura.

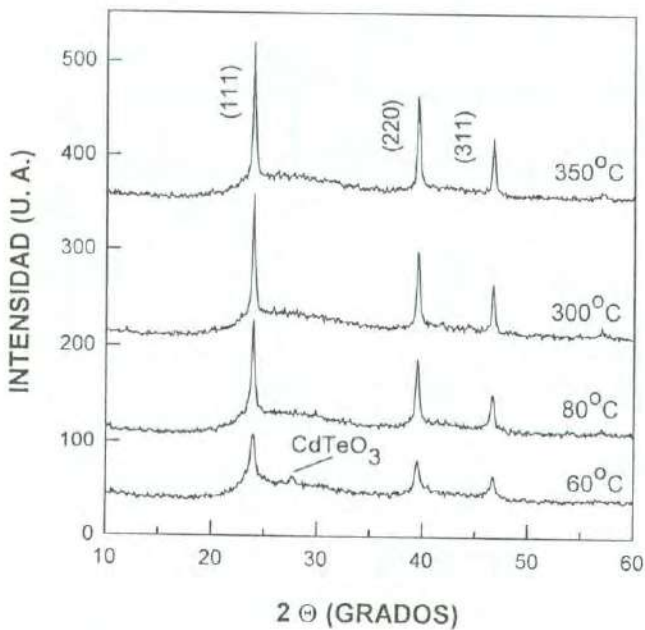


FIGURA 5.3. Espectro de difracción de las muestras S1

Como puede apreciarse, los tres picos principales de difracción para el CdTe cúbico, ya mencionados son claramente visibles. Las películas son policristalinas, con tamaño de

grano pequeño, que se depositan con una dirección preferencial de crecimiento. A la temperatura de 60° C, relativamente baja, se obtiene una cristalización que aumenta con la temperatura de tratamiento. El aumento en la altura de los picos de difracción implica anchuras medias decrecientes de esos picos. Por tanto, el tamaño de grano aumenta con la temperatura. La muestra con menor temperatura de tratamiento (60° C), presenta un pico de difracción aproximadamente en 28°, que corresponde al *telurato de cadmio* CdTeO₃ [90]. La presencia del óxido es indicativo del alto nivel de contenido de oxígeno de esta serie, en relación con las muestras anteriores Z y T. Sin embargo este óxido desaparece con la temperatura de tratamiento.

En la Figura 5.4 presentamos el espectro de difracción para las muestras S2 con 50 % de contenido de oxígeno. La temperatura de tratamiento aumenta hacia arriba. De nueva cuenta las muestras "as grown" son amorfas, pero el tratamiento térmico induce una cristalización.

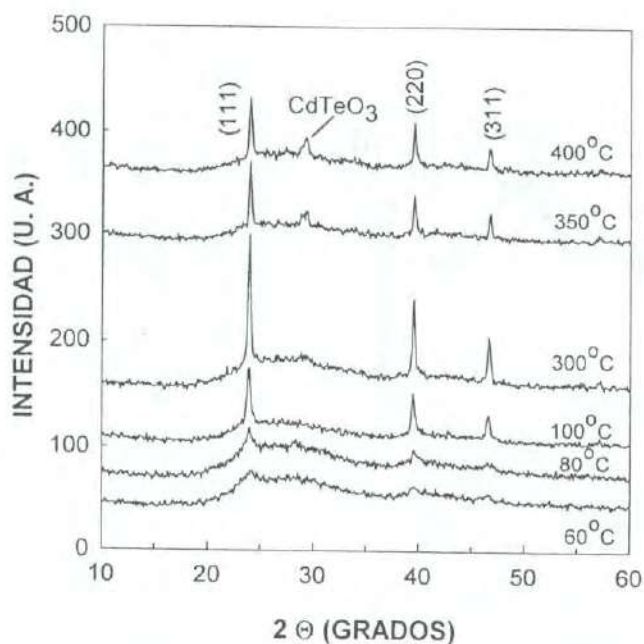


FIGURA 5.4. Espectro de difracción de las muestras S2

En esta figura se aprecian los tres picos principales de difracción para el CdTe cúbico, mientras que el pico de difracción correspondiente a CdTeO₃ en 28° ahora es visible

en todas las muestras, excepto en la que se trató a 60° C, aunque no puede descartarse su inexistencia, pues esta muestra tiene picos de difracción muy pequeños, apenas distinguibles del fondo amorfo. A diferencia de la serie S1, el óxido no desaparece ahora con el tratamiento térmico, lo que indica el aún mayor nivel de concentración de oxígeno de esta serie.

El espectro de difracción de las muestras M1 (33% de oxígeno) y M2 (57% de oxígeno) se muestra en la figura 5.5 (a) y (b). En este caso, sólo una temperatura elevada de tratamiento permite la cristalización del material, como puede observarse en la figura 5.5 (a). En ambos casos es visible la naturaleza amorfa del material, el cual cristaliza hasta 300° C para la muestra M1. Una temperatura de tratamiento de 500° C para esta muestra, permite la aparición de los tres picos principales de difracción del CdTe cúbico. En cambio, para la muestra M2 no son visibles los picos de difracción del CdTe, aún a la elevada temperatura de 500° C. En este caso se tiene el máximo contenido de oxígeno en este trabajo (57 %). Los únicos picos de difracción visible corresponden al telurato de cadmio (Figura 5.5 (b)).

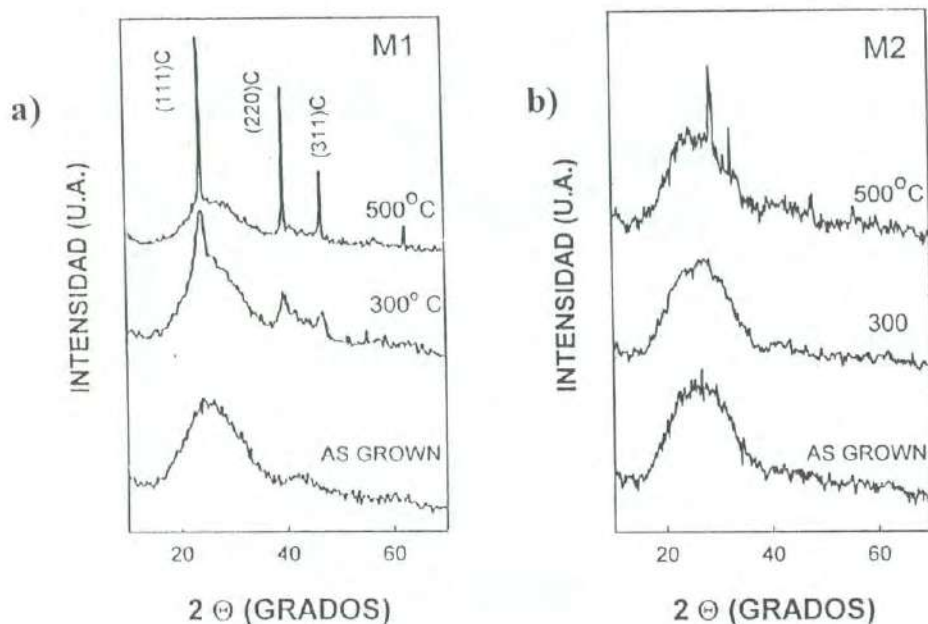


FIGURA 5.5. Espectro de difracción de las muestras M1(a) y M2 (b).

En previos reportes [25,26,36,61], se ha mostrado que dependiendo de la temperatura de tratamiento y del contenido de oxígeno, las películas α -CdTe:O como en el

caso de las muestras *as grown* S y M, cristalizan como CdTe o composites de CdTe con CdTeO₃ o bien composites de CdTeO₃ con CdTe₂O₅. El diagrama ternario Cd-Te-O presentado en el Capítulo 1 explica gráficamente estos resultados.

5.2.- Cálculo del tamaño de grano.

El tamaño promedio del grano se calculó de los parámetros del pico principal del CdTe cúbico en dirección (111), mediante la aplicación de (2.2). Esta expresión requiere del valor de la anchura-media y de la posición del pico de difracción. Estos parámetros se aproximaron mediante un ajuste gaussiano al pico de difracción mencionado. En la figura 5.6 se esquematiza dicho ajuste, desarrollado para la muestra S2 tratada a 80° C. En esta figura son distinguibles tres picos principales de difracción del CdTe cúbico en 23.8°, en 39° y en 46.4°. Asimismo, este procedimiento nos permite observar la posición y la intensidad el pequeño pico de difracción correspondiente al telurato de cadmio en 29.3°.

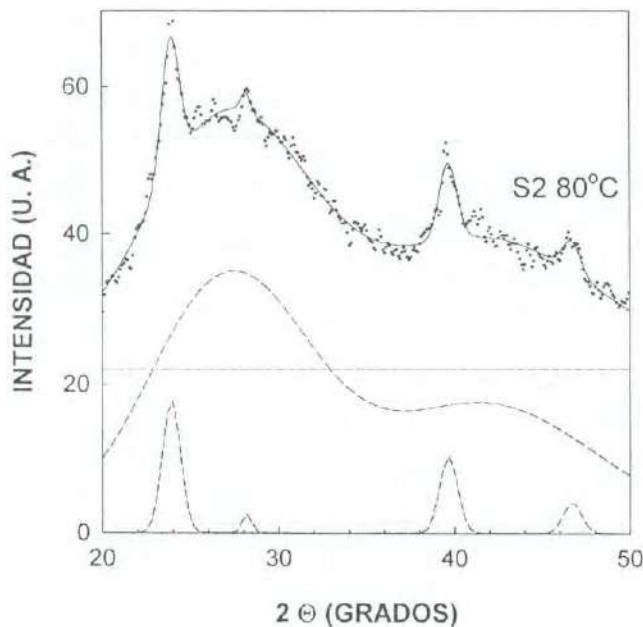


FIGURA 5.6. Ajuste gaussiano del pico de difracción del CdTe cúbico en dirección (111), aplicado a la muestra S2 (80° C).

5.3.- Distancias interplanares.

Las distancias interplanares correspondientes al pico principal de difracción del CdTe cúbico en dirección (111), se obtienen de la ley de Bragg (2.1). Hemos calculado estas distancias para las muestras con variación de los contenido de oxígeno: Z y T. En este caso, se aprecian las distorsiones de la red cristalina, en las figuras 5.7 y 5.8. De acuerdo con estas figuras, mientras que en las muestras Z ocurre un aumento en la distancia interplanar desde Z1 a Z2 para retornar a una disminución en Z3, en las muestras T ocurre lo contrario. La muestra T2 *reduce* la distancia interplanar con el contenido de oxígeno, que después aumenta ligeramente en T3 y T4. En la Tabla 2 se resumen estos resultados.

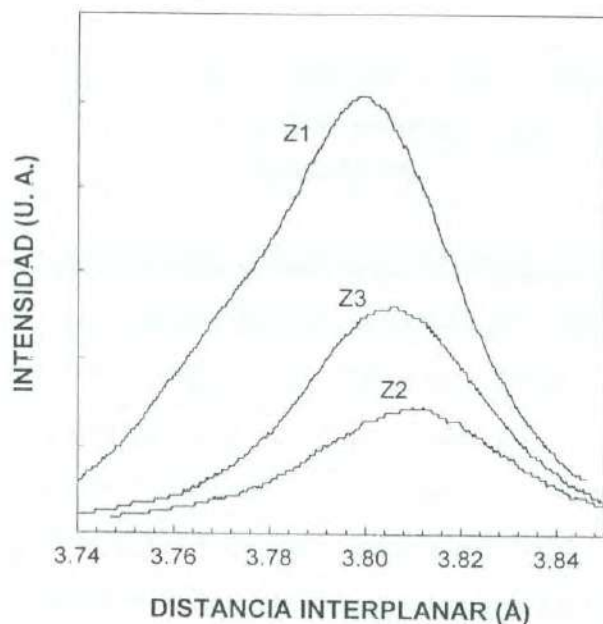


FIGURA 5.7. Distancia interplanar del pico de difracción en dirección (111) del CdTe cúbico, para las muestras Z1, Z2, Z3.

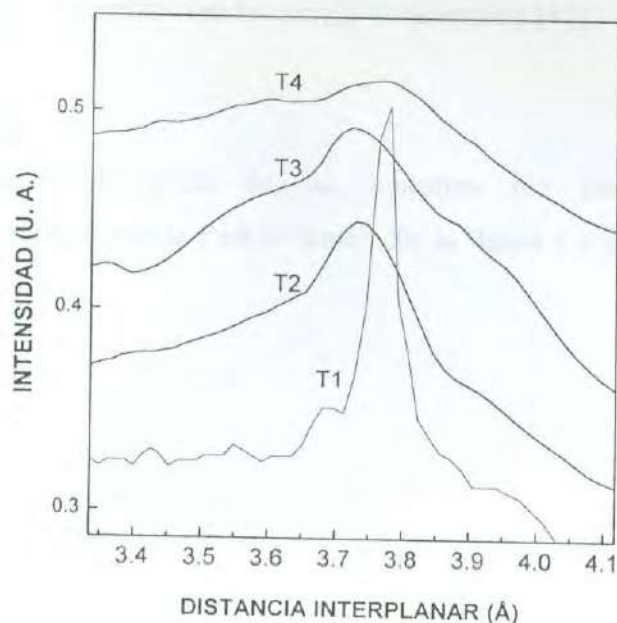


FIGURA 5.8. Distancia interplanar del pico de difracción en dirección (111) del CdTe cúbico para las muestras T1, T2, T3, T4.

De los espectros de difracción, se deduce que la introducción de oxígeno en la red es favorecida por la presencia del nitrógeno en la cámara de crecimiento. Concentraciones bajas de oxígeno, entre 0-4 %, inducen un cambio de estructura en la red del CdTe, de cúbica a hexagonal, mientras que concentraciones del orden de 7 % at. presentan una amorfización de la estructura cristalina. [36] Los tratamientos térmicos de las películas a-CdTe:O producen cristalización. Las fases cristalinas que se obtienen dependen del contenido inicial de oxígeno, y de la temperatura de tratamiento. Bajo ciertas condiciones, se pueden obtener películas de CdTe con tamaño de grano nanométrico (0~20 nm de radio), de acuerdo a los ajustes gaussianos del pico principal, y de acuerdo con la fórmula de Debye-Scherrer. Por otro lado, el calentamiento del sustrato (serie T), induce una cristalización inmediata, por lo que esta circunstancia es equivalente a un tratamiento térmico, ya que produce películas policristalinas, con tamaño de grano nanométrico. Las

distancias interplanares nos muestran efectos de compresión y dilatación de la red cristalina en dirección (111). Ésto tiene efecto en la energía de absorción [47].

5.4. Absorción Óptica.

La absorción óptica de las muestras fue llevada cabo con un espectrofotómetro Lambda-9 marca Perkin-Elmer. En la figura 5.9 se presenta el espectro de absorción para la serie Z:

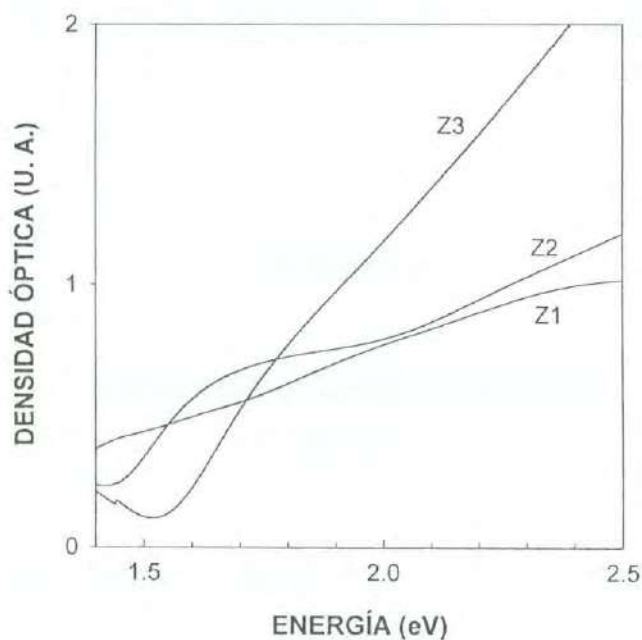


FIGURA 5.9. Absorción óptica de las muestras Z.

Se ha tomado el punto de inflexión de las curvas, como el valor de la energía de la transición fundamental. Este punto ha sido utilizado para estimar el valor del ancho de energía prohibida en otros materiales [26,57]. Para determinar con mayor precisión el valor de la energía en este punto, se recurrió a la derivada numérica de la curva de absorción. En este caso, la derivada de la absorción óptica con respecto a la longitud de onda presenta

mínimos en los puntos de inflexión de la curva. En la Figura 5.10 se muestran los resultados para las muestras Z.

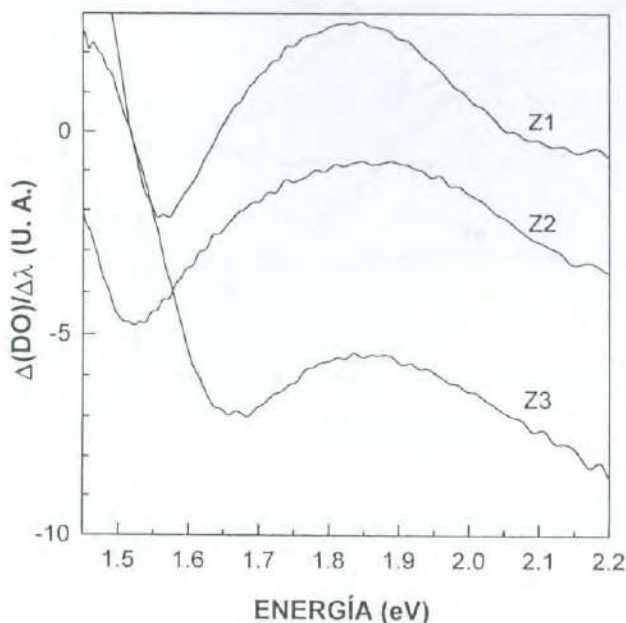


FIGURA 5.10. Derivada de la absorción óptica de las muestras Z

En esta figura se aprecia con mayor claridad un corrimiento en el valor de la energía de absorción determinado por el mínimo de cada curva. Se aprecia un descenso en dicho valor, hacia el valor de volumen (1.5 eV) para la muestra Z2, y después aumenta de nuevo para la muestra Z3, lo cual es indicativo del reordenamiento estructural de las películas. A partir de la muestra Z2 tiene lugar un cambio de fase, de cúbica a hexagonal, el cual es evidente en la figura de difracción 5.1. El descenso en la energía de absorción es un resultado de una dilatación de la red [41,91], mientras que el aumento mostrado en la energía de absorción para la muestra Z3, es el resultado de una compresión [47,91].

En la figura 5.11 se presenta el espectro de absorción óptica de las muestras T. La posición del punto de inflexión se estima con mayor precisión en la Figura 5.12:

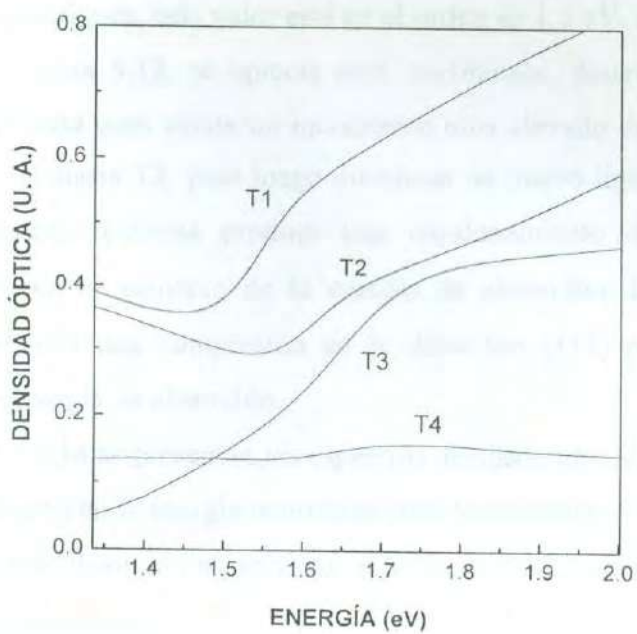


FIGURA 5.11. Absorción óptica de las muestras T

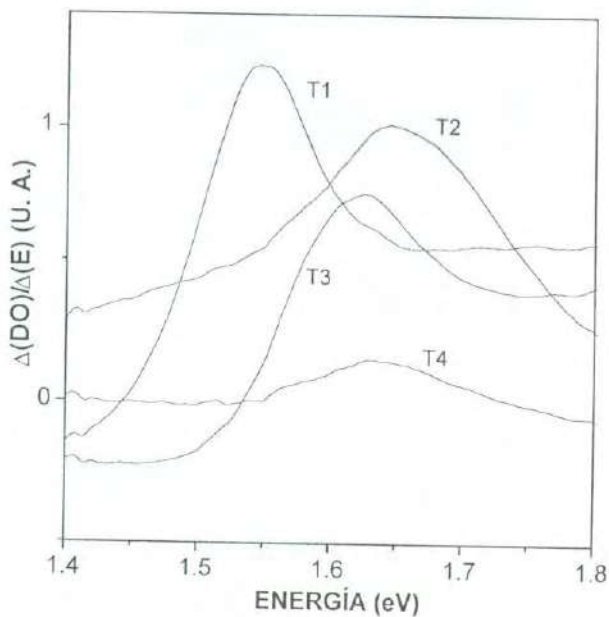


FIGURA 5.12. Derivada de la absorción óptica de las muestras T.

El corrimiento en el valor de la energía de absorción no es tan claro en la figura 5.11. Según se aprecia en esta figura, este valor está en el orden de 1.5 eV. Sin embargo, al obtener la derivada en la figura 5.12, se aprecia este corrimiento, determinado por los máximos de cada curva. En este caso existe un incremento muy elevado desde el valor de absorción para la muestra T1 hasta T2, para luego disminuir de nuevo ligeramente a T3 y T4. En este caso el sustrato caliente produce un reordenamiento de la estructura oxigenada, que se traduce en el aumento de la energía de absorción. Las medidas de distancia interplanar confirman una compresión en la dirección (111) para T2, lo que explica este aumento de la energía de absorción.

En las figuras 5.13 y 5.14 se presentan los espectros de absorción de las muestras S1 y S2. Los mayores corrimientos en la energía ocurrieron para las muestras S2 tratadas a baja temperatura. La derivada de la absorción se presenta en la figura 5.15, para los corrimientos más significativos de ambas muestras:

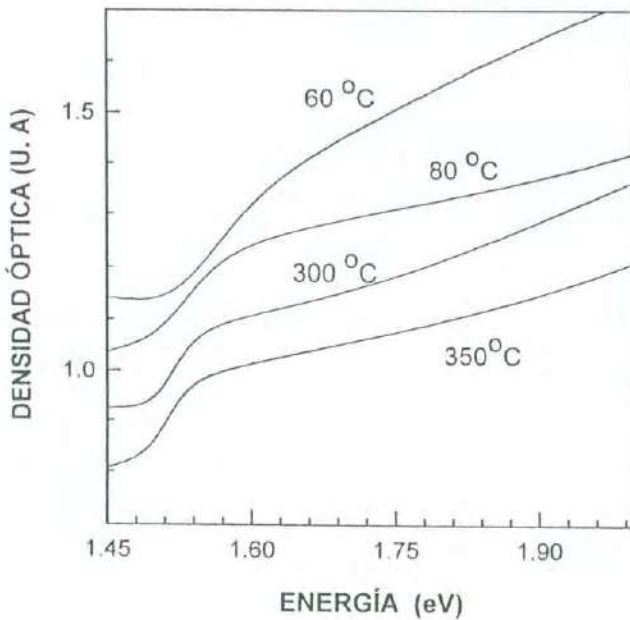


FIGURA 5.13. Absorción Óptica de las muestras S1

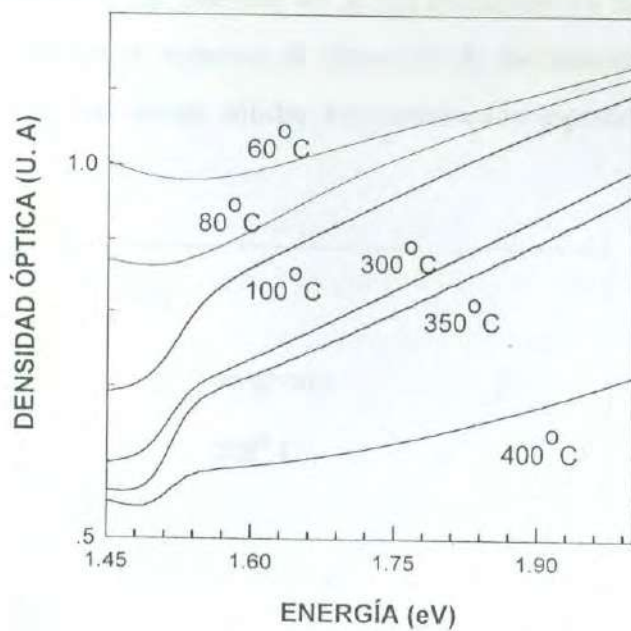


FIGURA 5.14. Absorción óptica de las muestras S2

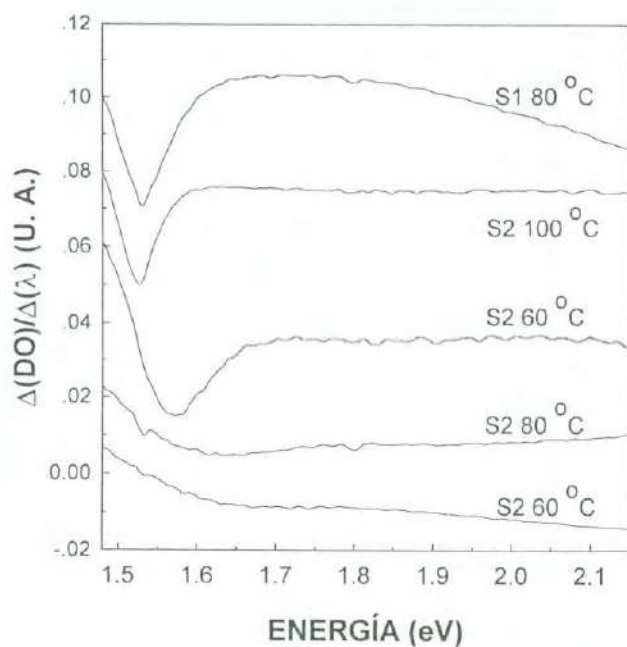


FIGURA 5.15. Derivada de la absorción óptica de varias muestras S1 y S2

Como puede observarse, los puntos de inflexión, que aproximadamente determinan la transición más baja, ocurren a valores distintos. Para la serie M1, con 33 % de contenido de oxígeno, la muestra *as grown* presenta un punto de inflexión en 1.85 eV, mientras que la misma muestra, con tratamiento térmico a 300 ° C, presenta un punto de inflexión 1.63 eV. El tratamiento térmico induce la cristalización y con el ordenamiento estructural se reduce la energía de absorción. Para la serie M2 (57 % de oxígeno), la muestra *as grown* presenta un punto de inflexión en 2.25 eV, mientras que la misma muestra, sometida a un tratamiento térmico de 500 ° C, tiene su primer punto de inflexión en 1.52 eV, muy cerca del valor de volumen (1.5 eV)

En la Tabla 2 se presenta un resumen de los valores medidos para todas las muestras. Los contenidos de oxígeno de las muestras Z y T fueron extrapolados de curvas de Auger [28]. Como puede observarse de esta Tabla, el aumento en los contenidos de oxígeno causa un ligero aumento inicial en las distancias interplanares, y reduce la energía de absorción. Sin embargo esto ocurre con el sustrato a temperatura ambiente (muestras Z). En el caso del sustrato caliente, la misma concentración de oxígeno por debajo del 3 % atómico, produce tensiones y compresiones de la red. Ésto puede tener un pequeño efecto relacionado con el aumento en la energía de absorción de la muestra T2, aunque el fuerte corrimiento en energía de esta muestra debe tener su principal origen en el efecto de confinamiento. Concentraciones arriba del 30 % de oxígeno producen películas de naturaleza amorfa, que cristalizan con tratamiento térmico, apareciendo en el espectro de difracción los picos correspondientes al telurato de cadmio CdTeO_3 . Por otro lado, puede observarse en los patrones de difracción, una evolución hacia la fase cristalina hexagonal, cuando las concentraciones de oxígeno son bajas (muestras Z), sin tratamiento térmico, mientras que dicha fase *aparece*, coexistiendo con granos cristalinos de fase cúbica en el caso de concentraciones de oxígeno del orden de 1.5 ~ 3, con el sustrato caliente en las muestras T. El borde de absorción se mantiene por arriba del valor en volumen para todas las muestras. Las películas más cristalinas (serie Z) contienen granos con radio mucho mayor que el radio de Bohr efectivo por lo que el aumento en la energía de absorción no tiene como origen fundamental un efecto cuántico para estas muestras. Las películas con alta temperatura de tratamiento, y por consecuencia, tamaño de grano grande, mantienen su

borde de absorción muy cerca del valor del volumen: 1.52 eV. Los contenidos iniciales de oxígeno es muy probable que ya no correspondan a los de las muestras sometidas a tratamiento térmico, por lo que este dato no aparece en la columna correspondiente de la Tabla 2.

TABLA 2

MUESTRA	% Oxígeno (Atm.)	Tratamiento Térmico	Estructura Cristalina	Energía (eV)	Radio (nm)	R/r _B	Distancia Interplanar (Å)
Z1	0.15*	Ninguno	C:CdTe	1.54	12.05	1.66	3.7991
Z2	0.3*	Ninguno	C:CdTe	1.52	11.5	1.53	3.8100
Z3	3.5*	Ninguno	H:CdTe	1.65	10.56	1.48	3.8052
T1	0.01*	Substrato: 500°C	C:CdTe	1.5749	3.758	0.50	3.7491
T2	1.5*	Substrato: 500°C	C:CdTe +H:CdTe	1.6323	3.693	0.49	3.7263
T3	3.0*	Substrato: 500°C	C:CdTe +H:CdTe	1.5978	3.230	0.43	3.7279
T4	3.2*	Substrato: 500°C	C:CdTe +H:CdTe	1.6053	2.926	0.39	3.7502
S1	30	60°C	CdTe +CdTeO ₃	1.57	5.5	0.73	
S1		80°C	CdTe +CdTeO ₃	1.54	9.5	1.26	
S1		300°C	CdTe	1.52	11.35	1.51	
S1		350°C	CdTe	1.52	11.3	1.50	
M1	33	300°C	CdTe +CdTeO ₃	1.63	3.5	0.46	
S2	50	60°C	CdTe+CdTeO ₃	1.68	2.25	0.30	
S2		80°C	CdTe+CdTeO ₃	1.64	2.75	0.36	
S2		100°C	CdTe +CdTeO ₃	1.53	9.55	1.27	
S2		300°C	CdTe +CdTeO ₃	1.514	13	1.73	
S2		350°C	CdTe +CdTeO ₃	1.52	13.15	1.75	
S2		400°C	CdTe +CdTeO ₃	1.52	15.8	2.10	
M2	57	500°C	CdTe +CdTeO ₃	1.52	13.95	1.86	

* valores extrapolados a partir de [28].

CAPÍTULO 6

Análisis de resultados

6.1. Tratamiento térmico y tamaño de grano.

Es interesante analizar la cristalización de las muestras que fueron sometidas a tratamiento térmico. Estos tratamientos fueron llevados a cabo sobre series de CdTe:O amorfas, con altas concentraciones de oxígeno: S1 (30 % oxígeno), S2 (50 % oxígeno), M1 (33 % oxígeno) y M2 (57 % oxígeno). Para cada serie, se seleccionó como parámetro variable la temperatura de tratamiento. Los radios granulares obtenidos en este caso, cubren un rango de valores entre 2.25 nm hasta 15.8 nm. En la figura 6.1 se presenta la evolución de los tamaños del cristal con respecto a la temperatura de tratamiento.

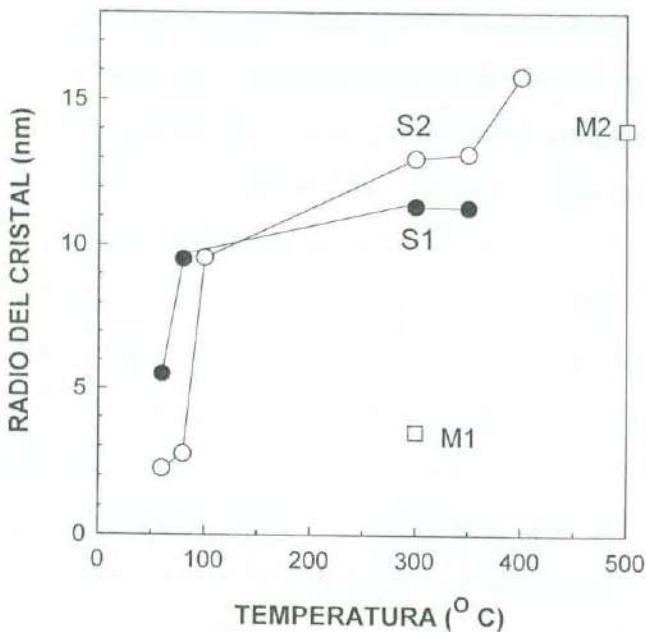


FIGURA 6.1. Radio del cristal contra la temperatura de tratamiento para las series S1, S2, M1 y M2

Durante el tratamiento térmico, la red amorfa del CdTe recibe la energía suficiente para salir del estado de equilibrio metaestable, y pasar a un estado de mayor equilibrio. Como se muestra en el diagrama ternario Cd-Te-O discutido en el Capítulo 1, para concentraciones de oxígeno inferiores a 60 % atómico, el diagrama de fases tiene como puntos de equilibrio las fases CdTe y CdTeO₃, entre las que no hay puntos intermedios conocidos. De este modo, para las muestras sometidas a tratamiento térmico debemos esperar una mezcla de estas dos fases. La formación de cristalitas de CdTe y CdTeO₃, es un proceso *activado térmicamente*, por lo que a mayores temperaturas de tratamiento, mayores tamaños de grano deben esperarse. Ésto se aprecia en la figura 6.1. Por otra parte en dicha figura puede observarse que a temperaturas de tratamiento inferiores a 100° C, el crecimiento de los cristalitas es *acelerado*. A partir de esa temperatura, la pendiente del crecimiento granular se reduce. Películas con un alto contenido de oxígeno producen cristales relativamente grandes cuando se someten a tratamiento térmico elevado (muestras S2 y M2). Ésto es, la temperatura induce una ordenación estructural. A bajas temperaturas de tratamiento, la red se encuentra desordenada y ésto se aprecia en el tamaño de grano de las muestras S2, con alto contenido de oxígeno, y tratadas a baja temperatura (80 y 60° C). A temperaturas altas de tratamiento (300 y 350° C), el tamaño de grano de las muestras más oxigenadas es mayor. La serie M presenta una conducta semejante. M1 con 30 % de oxígeno, tratada a 300° C presenta un tamaño de grano similar al de las muestras S1(33 % oxígeno) tratadas a baja temperatura. Sin embargo el tratamiento sobre esta muestra se efectuó durante una hora sólamete. Tal es la razón de la diferencia en tamaños de grano entre estas dos muestras. M2 con un 57 % de oxígeno, tratada a una elevada temperatura cristaliza con un tamaño de grano muy grande, similar a los valores obtenidos con las muestras S2 tratadas a alta temperatura. Ésto confirma que para películas con altos contenidos de oxígeno en la red, el tamaño de grano evoluciona en un amplio intervalo de tamaños con el tratamiento térmico, y para una temperatura dada, este intervalo depende del contenido de oxígeno.

6.2.-Energía y Tamaño de Grano

En la figura 6.2 se presenta la energía de absorción, obtenida del espectro de absorción óptica, en función de la fracción R/r_B (R es el radio de los cristalitos y r_B es el radio efectivo de Bohr) calculada en la columna 7 de la Tabla 2. El valor $R/r_B = 1$ nos permite distinguir en la figura las regiones de confinamiento fuerte y débil para los puntos experimentales. Los valores correspondientes a las muestras Z no se incluyeron porque el tamaño de los cristalitos obtenidos con estas muestras, están más allá de la región que presenta efectos de confinamiento. En esta figura, las líneas punteadas representan los límites del confinamiento fuerte y débil, calculados de las expresiones (3.28) y (3.29). La línea continua representa el cálculo de Kayanuma, expresión (3.30). Los triángulos invertidos representan puntos obtenidos por Potter *et al* [57] para granos de CdTe aislados en una matriz de vidrio.

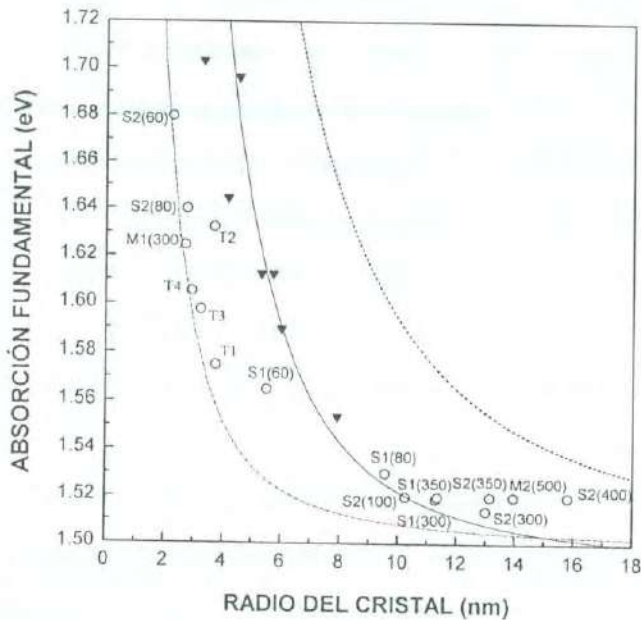


FIGURA 6.2. Energía contra tamaño de grano para las muestras T, S y M. La líneas punteada representa el límite del confinamiento fuerte. La línea punto-segmento representa el confinamiento débil. La línea sólida representa el cálculo de la energía de Kayanuma.

Los datos de Potter se agregaron a la gráfica con el objeto de comparar con nuestros tamaños granulares de las series T, S y M. En esta figura se observa el aumento en la energía, al disminuir el tamaño del grano. El desplazamiento energético cubre un rango entre 0.02 y 0.18 eV. La línea punteada superior describe el límite de fuerte confinamiento ($R/r_B < 1$), en tanto que la línea inferior punto-seguro, describe el límite de confinamiento débil ($R/r_B > 1$). Aunque existe cierto grado de dispersión, los datos del trabajo de Potter son descritos aproximadamente por la curva de Kayanuma, como se observa en la figura, que se graficó con los siguientes valores de volumen para el CdTe [91,92]: $\mu = 0.083 m_0$, $\epsilon = 10.6$, $R^* = 13.9$ meV. Atendiendo a los valores de la abscisa, se pueden observar dos grupos de muestras, separadas por el valor $R/r_B = 1$. A la izquierda de este valor, las muestras presentan una alta energía de absorción. La más alta corresponde a S2, una muestra muy oxigenada (50 % Atm.), pero con una baja temperatura de tratamiento (60° C) y (80° C). Estas muestras presentan picos pequeños del óxido CdTeO₃, en todas las temperaturas de tratamiento, como se aprecia en la figura 5.4. Las muestras muy oxigenadas S2 y M, con baja temperatura de tratamiento, son amorfas, o presentan granos cristalinos muy pequeños. El ambiente oxigenado que rodea a estos pequeños granos, eleva el potencial de las paredes, lo que contribuye al aumento en la energía de absorción. Lo mismo ocurre con cristalitas de CdTe fabricados en el trabajo de Potter en donde el ambiente que rodea a los cristalitas aislados es SiO₂, un material de banda prohibida amplia. Por otro lado, aunque en la muestra M1(300) con 33 % de oxígeno, no son visibles en su espectro picos de óxido, pues éstos probablemente han desaparecido debido a la alta temperatura de tratamiento, el oxígeno seguramente se encuentra en la red cristalina que rodea estos cristalitas.

La energía de las muestras T presenta una conducta singular. Según se aprecia en figura 6.2, desde la muestra T1 hasta la muestra T2 hay un gran aumento en la energía de absorción, para un tamaño de cristal aproximadamente del mismo valor, disminuyendo de nuevo la energía para las muestras T3 y T4. Durante el crecimiento sobre substrato caliente, sólo se varió la presión parcial de N₂, de modo que esta serie contiene bajas cantidades de oxígeno residual de acuerdo con las mediciones Auger. La alta temperatura del substrato, contribuyó a ordenar parcialmente el crecimiento, produciendo cristalización desde la

primera depositación (muestra T1), lo que se puede observar en el espectro de difracción de estas muestras (Figura 5.2). Esta conducta energética de la serie T puede explicarse de acuerdo con las distintas etapas de agregación de oxígeno. El pico principal de difracción para T1 y T2 tiene aproximadamente la misma anchura media, lo que da como resultado un grano de tamaño similar (7.51 y 7.38 nm). Sin embargo T2 contiene 100 veces más oxígeno que T1. Esta es una causa del aumento en la energía de absorción de T2 con respecto a T1. Por otro lado, las mediciones se efectuaron a temperatura *ambiente*. El enfriamiento del substrato produce tensiones en la interfase vidrio-CdTe que resultan en compresiones de la red en la dirección de crecimiento (111). La presión sobre la estructura cristalina es también una probable (aunque pequeña en este caso) causa del aumento en la energía del borde de absorción de la muestra T2 con respecto a T1. El aumento en el valor del borde de absorción con la presión ha sido reportado para CdTe en el trabajo de S. Jiménez Sandoval [47]. La existencia de átomos de oxígeno en la red del CdTe, así como los efectos de dilatación y compresión de la red tienen como consecuencia deslizamientos planares que conducen a la aparición de la fase hexagonal en la estructura cristalina de la serie T. Dicha fase hexagonal no existe en el espectro de difracción de la muestra T1, pero el pico de difracción en 42.5° correspondiente a la fase hexagonal del CdTe en dirección (103), empieza a formarse en la muestra T2 y es claramente visible para las muestras T3 y T4. Muy probablemente la fase hexagonal sea la más estable en el caso del material CdTe:O que estamos produciendo. Tal sería una razón del descenso en la energía de absorción de T3 y T4 con respecto a T2.

En los patrones de difracción de las muestras Z se encontró que la fase zincblenda empieza a evolucionar desde la fase cúbica a la fase hexagonal con bajos contenidos de oxígeno (Figura 5.1) Pero en aquel caso, la distancia interplanar se *redujo* desde la muestra Z2 a la muestra Z3 en un 1%, lo que responde a una compresión de la red. Tal es la razón del aumento en la energía de absorción para Z3 con respecto a Z1 y Z2 (ver Tabla 2). Por otro lado la diferencia en contenidos de oxígeno entre Z3 y los otras dos muestras también contribuye a este aumento en la energía de absorción para Z3. Como las muestras Z no fueron sometidas a tratamiento térmico, podemos concluir que bajas cantidades de oxígeno reproducen películas altamente cristalinas, e inducen una evolución en la estructura de las

mismas, desde la fase cúbica a la fase hexagonal. Por otro lado, con las mismas concentraciones bajas de oxígeno, el calentamiento del sustrato reordena la configuración cristalina, causando presiones y tensiones *que originan la aparición de la fase hexagonal* que coexiste con la fase zincblenda.

Las muestras S2 presentan ambientes muy oxigenados. Sin embargo, los tratamientos térmicos permiten una cristalización de las películas. Como puede observarse en la Figura 5.4, el pico de difracción correspondiente al CdTeO_3 no desaparece ahora con el tratamiento térmico. Las altas temperaturas de tratamiento permiten una buena cristalización, que se observa en la Figura 6.2 con tamaños de grano para los cuales $R/r_B > 1$. La energía en este rango está 0.02 eV arriba del valor de la energía de absorción del CdTe en volumen. En otros reportes sobre películas delgadas de CdTe crecidas por esta misma técnica, pero sin impurificar las muestras con oxígeno, se ha reportado un valor de 1.53 eV para la banda de energía prohibida, que se reduce a 1.513 eV cuando las muestras se someten a tratamiento térmico. [93] Igualmente, en nuestro caso el oxígeno aumenta la energía de absorción, mientras que el tratamiento térmico la reduce. Los valores que nosotros obtuvimos para esta energía están arriba de los que aquellos autores reportan, lo que indica que efectos de naturaleza cuántica están presentes en nuestro caso. [52,53, 93-97] En la figura 6.2 se observa que los puntos del trabajo de Potter *et al*, se encuentran posicionados con valores más altos de energía de absorción que los nuestros. Ésto puede ser indicativo de alto potencial (más alto que en nuestro caso) en las fronteras de dichos cristallitos, pues se encuentran inmersos en una matriz de gap energético mayor que el del CdTe:O.

6.3. Aplicación de los Modelos de Efros y Kayanuma.

En la figura 6.2 se observa que ninguna de las curvas (3.28), (3.29) y (3.30) describe el conjunto total de puntos. En el rango de cristales con $R/r_B < 1$, de fuerte confinamiento, sólo los puntos reportados en el trabajo de Potter *et al* (triángulos invertidos), podrían ser modelados con la expresión de Kayanuma (3.30). Nuestros datos experimentales, al ser comparados con los límites propuestos en los cálculos de Efros *et al*, sugieren que los

critalitos tienen mayor energía de la esperada en el rango de confinamiento débil, $R/r_B > 1$. Tal región tiene como límite la curva inferior de la figura 6.2. En el límite de confinamiento fuerte, donde $R/r_B < 1$, los puntos debían ser descritos por la curva superior de la figura. En su lugar, estos puntos tienen menor energía de la predicha, tanto por el modelo de Efros como por el de Kayanuma.

Conducta muy parecida ha sido reportada por otros autores para nanocristales de ZnTe. [98] El radio del excitón de Bohr en volumen para ZnTe es ~ 7 nm, muy similar al de CdTe. En aquel trabajo, la energía de absorción para tamaños de cristal con radio mayor que 12 nm es descrita adecuadamente por la expresión de Kayanuma (3.30). Pero en el rango de radios de cristal inferiores a 12 nm, la energía de absorción es inferior a la esperada. También se ha reportado una energía de absorción inferior a la predicha por la expresión (3.30) para nanocristales en el rango de radios inferiores al radio de Bohr de volumen para CdS [69,99], para ZnS [34] y CdSe [100].

Como primera inspección, realizamos un ajuste a nuestros datos experimentales, con tres parámetros por determinar, para una función que varía con el cuadrado de R . La posterior comparación con los parámetros de la curva de Kayanuma (3.30) nos dió los valores que se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

Curva	μ	ϵ	E_x
Kayanuma	$0.083 m_0$	10.6	13.9 meV
Ajuste	$0.41 m_0$	69.48	92 meV

Esta comparación nos permite ubicar los valores de los parámetros que están interviniendo en nuestro experimento. Se define energía de enlace excitónico (“binding energy”) como la diferencia entre la energía excitónica y la suma de las energías individuales del par electrón-hueco. Para el CdTe en volumen esta energía es del orden de 14 meV. [91,92] El cálculo de esta energía es muy alto en los resultados de la Tabla 3, al compararlo con el valor de volumen. Es probable que la configuración energética atraviese por un valor máximo, relacionado con la cantidad de oxígeno presente en las películas.

Estudios teóricos han determinado que en la región de radio más pequeño que el radio de Bohr, la energía de enlace debe incrementarse, debido a que el electrón y el hueco están forzados a acercarse el uno al otro. Se ha encontrado que para excitones en estructuras Q-2D, la energía de enlace aumenta en un factor de 4 con respecto a la energía del excitón en volumen [101-103]. Picos de máximo valor para la energía de enlace excitónica en la región $R/r_B < 1$ ha sido reportada para pozos cuánticos de GaAs/Al_{0.3}GaAs [28] y ZnSe/Zn [104], así como en puntos cuánticos de CdS. [105] La posible existencia de defectos que introducen niveles de impurezas aceptoras y/o niveles profundos relacionados con enlaces rotos y átomos desplazados por la tensión de la red, contribuyen también a este aumento en la energía de enlace. Recientemente se ha reportado que el oxígeno introducido en la red del CdTe, actúa como aceptor superficial. [106]

El aumento en el valor de la masa efectiva puede estar relacionado con el oxígeno presente en la red, la tensión en la estructura cristalina, y la posible anisotropía del crecimiento. Masas efectivas 4.6 veces por arriba del valor en volumen para granos de CdS_{0.12}Se_{0.88} inmersos en una matriz de vidrio han sido reportados [113]. La masa efectiva reportada en el mencionado trabajo de Potter es del orden de $0.20 m_0$, también mayor que el valor de volumen. Masas efectivas mayores también han sido reportadas en otros trabajos para CdTe en volumen. [51]

En la figura 6.3 se muestra un ajuste de los puntos al modelo de Efros, en términos de la inversa del cuadrado del radio del cristal. Los datos experimentales en la región $R/r_B < 1$ se ajustan a líneas rectas, lo que indica que el aumento de la energía de absorción en este rango es un efecto de confinamiento cuántico definido por las expresiones (3.24) y (3.25). Ésto posibilita la estimación de la masa efectiva y la masa traslacional mediante la pendiente de la recta. Los límites del modelo de Efros se muestran en la figura como líneas punteadas. La línea punto-segmento representa el ajuste para masa traslacional. Las muestras T1, T3, T4 S2(80), M1(300) y S2(60), se encuentran sobre esta línea. Estas muestras exhiben poco o nada de óxido en sus espectros, además de la aparición de la fase wurtzita. El ajuste nos permite encontrar un valor de la masa total excitónica $M = 0.36 m_0$. La masa efectiva del hueco en el CdTe es $M = 0.35 m_0$. En esta región, ésto podría ser indicativo de que el electrón se ha deconfinado. [70, 102]

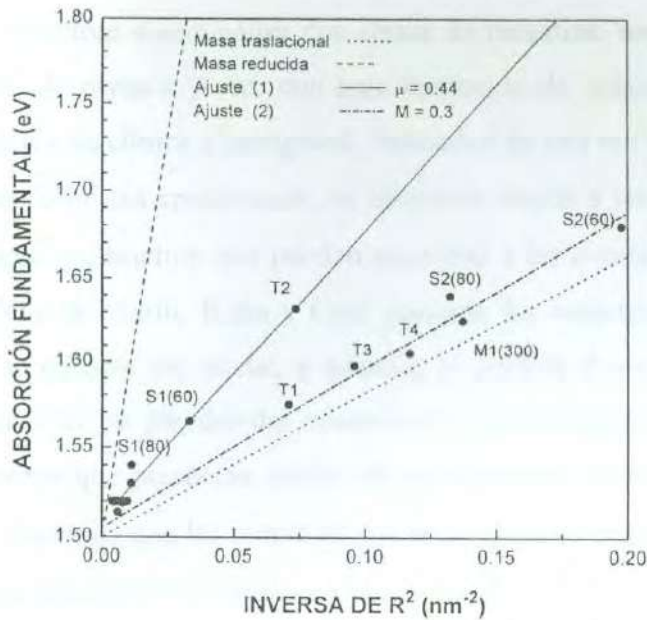


FIGURA 6.3. Ajuste lineal basado en el modelo de Efros *et al.*

La línea continúa representa el ajuste para masa reducida. En este ajuste se encuentran, T2, S1(60) y S1(80), cuyos espectros de difracción indican la presencia de telurato de cadmio. La muestra T2 cuya energía es muy alta, posee una estructura cristalina sometida a presión por la presencia de impurezas de oxígeno, en donde empieza a aparecer una fase hexagonal. De la pendiente de esta recta se concluye el valor $\mu = 0.44 m_0$. La masa efectiva es muy grande, similar a la obtenida con el modelo de Kayanuma, lo que es indicativo de una estructura cristalina con presencia de oxígeno.

6.4.- Comparación con el modelo de Marín, Riera y Cruz.

En el rango donde $R/r_B > 1$ se encuentra casi la mitad de nuestras muestras. Todas ellas presentan picos de óxido en el espectro de difracción de rayos-x. En esta región convergen las curvas teóricas. Para estos valores de energía de absorción, los granos no son tan pequeños como para presentar fuerte efecto de confinamiento, ni tampoco tan grandes

como para caer bajo la curva de confinamiento débil. Por otro lado, en la región de fuerte confinamiento, se encuentran diseminadas dos clases de muestras: un grupo que presenta óxidos en su espectro de rayos-x y otro con bajo contenido de oxígeno, que presenta un cambio de fase cristalina de cúbica a hexagonal, indicativo de una red cristalina sometida a presiones y tensiones. En estas condiciones, es necesario acudir a los modelos numéricos para tratar de distinguir parámetros que puedan asociarse a las condiciones que presentan estos datos. El modelo de Marín, Riera y Cruz presenta las características de incluir un potencial finito en las paredes del cristal, y además, es posible distinguir masas efectivas distintas dentro y fuera de las paredes del microcristal. En la Figura 6.4 se presentan los resultados. Las muestras que presentan óxidos en su estructura cristalina se han señalado con cuadros negros, mientras que las muestras con poco oxígeno que presentan un cambio de fase estructural, se describen con círculos. Dos curvas **B** y **C** son los mejores ajustes con este modelo a ambos grupos de muestras. Una tercera curva **A** se incluyó para comparar los datos experimentales del trabajo de Potter con los nuestros. Dichos datos se representan con triángulos invertidos, y la curva de este modelo es la que mejor se ajusta a tales datos. La curva **B** representa nuestros resultados para las muestras más oxigenadas. La curva **C** está asociada con las muestras menos oxigenadas. Ambas curvas **B** y **C**, están calculadas para una masa efectiva fuera del cristalito 1.2 veces más grande que en el interior. El potencial de las paredes de las muestras más oxigenadas (curva **B**), 0.165 eV, es mayor que el potencial asociado a las muestras menos oxigenadas (curva **C**) de 0.09 eV. Estos potenciales, aunque pequeños, influyen en la atracción coulombiana de las partículas, y por tanto en la energía del excitón. Al comparar estas curvas con la curva **A** que describe los puntos del trabajo de Potter *et al*, encontramos que el potencial de las paredes es muy elevado, mientras que la curva que describe estos puntos mantiene masas efectivas iguales dentro y fuera del cristalito. Por otro lado, la posición de la curva **A** en la región de fuerte confinamiento, es casi idéntica a la curva sólida de la figura 6.1, obtenida en condiciones ideales por Kayanuma, con potencial infinito en las paredes del cristal, y masas efectivas iguales. Ésto nos permite corroborar que el modelo empleado para la descripción de los datos experimentales, es correcto.

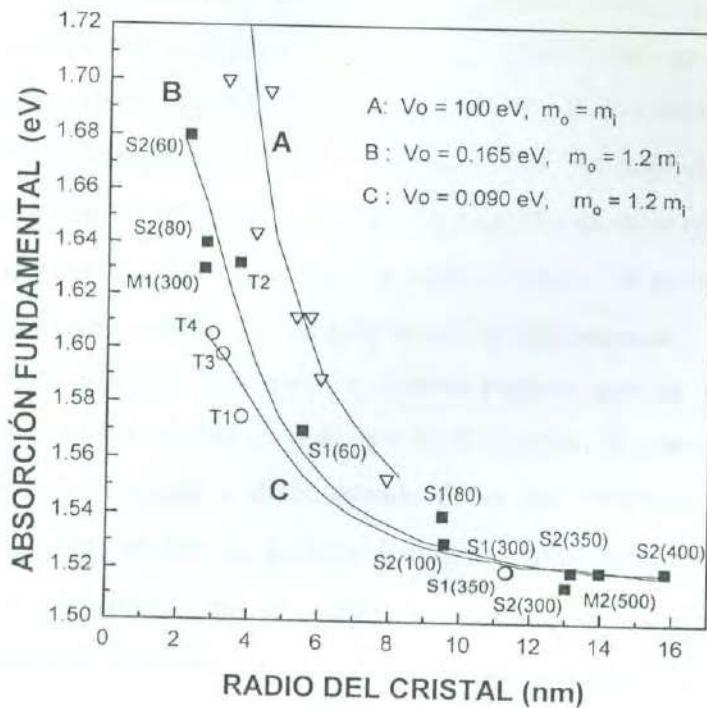


Figura 6.4. Modelo de Marin, Riera y Cruz, aplicado a los puntos experimentales.

Los cuadros sólidos representan muestras con valores altos de oxígeno en la estructura, mientras que los círculos representan muestras con bajo contenido de oxígeno, y un cambio estructural hacia la fase hexagonal. Los triángulos invertidos son los puntos del trabajo de Potter et al [57].

En la región de $R/r_B > 1$ estas curvas convergen, dejando de tener significado la distinción entre las barreras de potencial. En esta región, una barrera de potencial infinita es una buena aproximación a la energía del excitón, como se demuestra con la curva de Kayanuma. En muestras con poco oxígeno, los cristalitos deben estar más cerca entre sí. Al no existir suficiente óxido que impida la cercanía entre granos, el efecto de contacto disminuye las barreras de potencial, bajando con ello los niveles de energía de confinamiento [107] con respecto a los cristalitos más oxigenados. La reducción en la barrera de potencial del cristalito para las muestras T es evidente de la figura 6.3. Esta es otra razón del decremento en la energía de absorción de las muestras T1, T3, T4, con respecto a las demás de la figura 6.4, en la región de radios menores que el radio de Bohr.

Por otro lado, las muestras muy oxigenadas M1(300), S2(80) y S2(60) aíslan los granos cristalinos en posiciones suficientemente alejadas, de tal modo que el efecto de contacto entre pozos ya no existe, y por tanto el potencial de las paredes del cristal se mantiene más alto que en el caso anterior. La muestra T2 atraviesa por una etapa de presiones y tensiones sobre la estructura cristalina, ejercida por el oxígeno presente en la red y por el enfriamiento del sustrato, que inicia la transformación de la fase cúbica. Tal es la razón del aumento en la energía, y del potencial de las paredes del cristal en esta muestra.

Para todas nuestras muestras, el cálculo sugiere que las masas efectivas en el exterior de los cristalitos es más grande que en el interior, lo que resulta de la diferencia entre el ambiente oxigenado y distorsionado de la red cristalina fuera del grano, y el ambiente interior. Este modelo no permite distinguir masas efectivas distintas en el caso de potenciales muy elevados, como es el caso de las muestras del trabajo de Potter. Estos cristales están aún más aislados que en nuestro caso, incrustados en una matriz de estructura cristalina distinta, con un gap de energía prohibida muy alto, lo que se traduce en una barrera de potencial muy elevada. De las figuras 6.2 y 6.4 se concluye que en este tipo de puntos cuánticos aislados, un potencial de barrera impenetrable es una buena aproximación al cálculo de la energía de absorción. Las muestras muy oxigenadas de la parte baja de la figura 6.4, con $R/r_B > 1$, dan como resultado cristalitos de tamaño en el orden de 1~2 radios de Bohr, por lo que el efecto de confinamiento es menor que en las muestras anteriores. Por otro lado, es difícil distinguir el valor de la barrera de potencial que les corresponde, pero de las curvas de ajuste en la figura, se deduce que dicha barrera no debe ser mayor que 0.165 eV.

El modelo empleado aquí, predice además un tamaño de cristalito después del cual el excitón se deconfina. En este límite, la energía de absorción ya no crece más. Pero este límite no se aprecia en nuestros datos. Probablemente no se ha alcanzado este rango en los tamaños de cristal logrados en el experimento. Reportes de absorción óptica para cristalitos pequeños de CdTe en el rango 2~4 nm insertados en una matriz de SiO₂, preparados por evaporación láser, revelan energías de absorción mayores que las nuestras, hasta del orden de 2 eV. [59]

CAPÍTULO 7

Conclusiones y perspectivas

7.1.-Conclusiones.

- En este trabajo se ha presentado un método para fabricar sistemas con nanoestructuras en películas delgadas a partir de películas amorfas de CdTe:O. Un bajo nivel de oxígeno (menor que 3 % atómico) permite la obtención de películas policristalinas. Altos niveles de contenido de oxígeno (mayores que 15 % atómico) originan películas amorfas que cristalizan sólo mediante tratamiento térmico. El radio de los granos cristalinos obtenidos (2 ~ 15 nm), nos permite clasificarlas como nanoestructuras.
- Los sistemas de nanoestructuras obtenidos están formados por nanocristales insertados en una matriz de CdTeO₃ de banda prohibida amplia.
- Es posible obtener nanoestructuras de CdTe de tamaño variable, alrededor del tamaño del excitón. Ésto permite que el material producido tenga un borde de absorción fundamental sintonizable entre 1.5 y 1.7 eV, es decir, con un rango de variación de 0.2 eV.
- La introducción de oxígeno en la red del CdTe en pequeñas concentraciones atómicas (menos del 3 % atm) origina esfuerzos de tensión y compresión en la red cristalina que originan transiciones de fase (cúbica-hexagonal-amorfa).

Los resultados de absorción óptica sobre estas películas indican un desplazamiento en la energía de la transición más baja de volumen (1.5 eV) hacia valores más altos, que pueden alcanzar 1.7 eV. Este aumento en la energía de absorción tiene una causa fundamental:

- **Un efecto de confinamiento excitónico.**

El tamaño de los cristales obtenido es igual o menor que el radio de Bohr del excitón. Por tanto un efecto de confinamiento explica el aumento en la energía de

absorción, en términos de una función inversa del cuadrado del radio del cristal. Mediante comparación con los modelos teóricos de Efros y Kayanuma, es posible deducir masas efectivas y energías de enlace excitónicas por arriba del valor en volumen. Asimismo, los resultados sugieren que la masa total excitónica en la región de radios pequeños, $R/r_B < 1$, es similar a la masa del hueco, lo que indica que el electrón se encuentra probablemente fuera del confinamiento granular.

La energía de enlace excitónico en el orden de 92 meV puede estar relacionada con una banda profunda de luminiscencia localizada en 1.4 eV. [114]

La comparación con el modelo numérico de Marín *et al* nos permite obtener la altura de la barrera de potencial de las paredes de los cristalitos, en el orden de 0.1 eV, así como la diferencia en masas efectivas dentro y fuera de ellos. Asimismo se distingue una barrera de potencial muy elevada para granos de CdTe inmersos en una matriz aislante de material distinto al CdTe. El comportamiento energético de todos los puntos del experimento se explica mejor en términos del modelo de Marín *et al*, pues la principal diferencia entre aquéllos es la matriz en donde se encuentran inmersos, lo que implica que las diferencias en la energía de absorción están determinadas por las diferencias en la altura de la barrera de potencial. De acuerdo con este modelo, dos son las barreras de potencial que caracterizan nuestros puntos: 0.165 eV para las muestras más oxigenadas y 0.09 eV para las muestras menos oxigenadas (T)

Todos los modelos de confinamiento escogidos se basan en una simetría esférica del punto cuántico. Pero bien pueden revisarse otro tipo de simetrías, por ejemplo de carácter cilíndrico o incluso rectangular. [109,110]

Por otro lado, la presión parcial de nitrógeno presente en la campana de la cámara de r. f. sputtering, determina la cantidad de oxígeno que se incorpora en las películas delgadas [108]. Esto produce un

- **Efecto de una red cristalina “oxigenada”.**

La incorporación del oxígeno en la estructura zincblenda del CdTe origina presiones y tensiones que modifican la estructura original, creando cierto desorden

estructural en donde coexisten pequeños agregados de telurato de cadmio, que aunque no son siempre visibles en el espectro de rayos-x, aumentan la energía de absorción por sobre el valor del CdTe puro. El aumento en la inclusión sistemática del oxígeno finalmente conduce a una amorfización. El material producido, CdTe:O, es un semiconductor de banda amplia. El proceso es claro en el diagrama de fases de la Figura 1.10, cuya línea vertical central indica que el aumento en los contenidos de oxígeno conducen al CdTe hacia la formación de CdTeO₃, cuyo "band-gap" es 4 eV. [89] Por tanto, el incremento en la concentración de oxígeno lleva a un aumento en E_g por sobre el valor para CdTe puro. Las energías más bajas de absorción que obtuvimos en nuestro experimento son de 1.52 eV. Todas pertenecen a películas muy oxigenadas, pero con altas temperaturas de tratamiento térmico. Aunque pequeño, existe el mencionado aumento en esta energía de absorción de estas muestras por sobre el valor de volumen para CdTe. La masa efectiva que encontramos con el ajuste a la expresión de Kayanuma, mayor que la correspondiente al CdTe puro, es también indicio de una red cristalina oxigenada.

7.2.- Perspectivas del presente trabajo

- En la mayoría de los dispositivos basados en interfases MOS (metal-óxido-semiconductor), el óxido se ha derivado de el semiconductor "base". Tal es la estructura de un MOS basado en el SiO₂. En este contexto el CdTeO₃, se relaciona con el CdTe del mismo modo que el SiO₂ con el Si. Nuestros puntos cuánticos han crecido aislados en una matriz de CdTe:O de banda amplia de energía prohibida, lo que resulta muy apropiado para el estudio de los efectos de tamaño pequeño en la estructura de bandas del CdTe.
- Tanto la *evolución* de la fase cristalina de cúbica a hexagonal, como la *coexistencia* de ambas fases en términos del contenido de oxígeno y de la temperatura del sustrato, nos permiten suponer que el proceso de obtención del CdTe en fase hexagonal puede ser un proceso controlado. Sería deseable hacerlo. Así por ejemplo una heterounión CdS-n/CdTe-p sería más estable debido a que la estructura hexagonal del CdS se ajustaría mejor con una fase hexagonal del CdTe, lo que reduciría los defectos de acoplamiento en la interfase.

- La clave para mejorar la eficiencia de un dispositivo electrónico pequeño, reside en la habilidad para *modelar* y *entender* el dispositivo *antes* de fabricarlo. El modelaje nos provee de una herramienta adecuada para entender los efectos mecano-cuánticos asociados con nanoestructuras. Además nos genera información que a veces no está disponible experimentalmente. El número y rango de parámetros involucrados es grande, por eso el modelo nos permitiría encontrar los efectos de las variaciones de ciertos factores durante la fabricación. Los modelos revisados en este trabajo son solo una parte de los varios modelos disponibles, pero nos ayudan a entender la fenomenología de estas estructuras.
- El mecanismo propuesto para la fabricación y estudio de *puntos cuánticos* con base en el CdTe:O puede ser un camino que conduzca a un posible método más eficaz. Se requiere diseñar muestras con distintos contenidos de oxígeno a los que se proponen en este trabajo y barrer el rango de temperaturas de tratamiento propuestas, con valores intermedios, y comparar los tamaños de grano con nuestros resultados de la Figura 6.1, así como las energías de absorción de las Figuras 6.2, 6.3 y 6.4
- Para determinar con mayor exactitud el efecto de cercanía entre granos, sería conveniente realizar medidas de microscopía electrónica, con lo que se tendría la *densidad* superficial de granos en el material.
- Una tarea inmediata sería intentar la fabricación de dispositivos MOS, basados en el CdTe, en donde el material a-CdTe:O sería el aislante.
- Otra perspectiva reside en la búsqueda de emisiones energéticas “inducidas”, ésto es, buscar regiones de fotoluminiscencia de estos puntos cuánticos, tanto a temperatura ambiente, como a bajas temperaturas.

APÉNDICE

PROPIEDADES FÍSICAS DEL CdTe. (300° K)

REFERENCIA

Banda de Energía Prohibida	1.5 eV	[91]
Masa efectiva del electrón	0.11 m_0	[91]
Masa efectiva del hueco	0.35 m_0	[91]
Índice de refracción	2.75	[38]
Constante dieléctrica estática	10.9	[38]
Movilidad de electrones ($\text{cm}^2/\text{V seg}$)	600	[91]
Distancia interplanar (111)	3.742 Å	[38]
Parámetro de red (<i>fcc</i>)	6.482 Å	[38]
Constante elástica c_{11}	5.33	[115]
Constante elástica c_{12}	3.65	[115]
Parámetro de red a (wurtzita)	4.299 Å	[116]
Constante dieléctrica (∞)	7.4	[117]
Masa efectiva (hueco pesado)	1.09	[118]
Masa efectiva (hueco ligero)	0.1	[118]
Masa efectiva conjunta	0.096	[118]
Compresibilidad K ($10^{-6}/\text{bar}$)	2.36	[119]

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. T. Wallmark and S. M. Marcus in *Proc. IRE*, **50**, 286 (1962).
- [2] The Industrial Physicist. pp 11-14. Junio (1998)
- [3] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York (1981)
- [4] M. N. Yoder, *IEEE Trans. on Electr. Dev.* **43**, 1633 (1996).
- [5] R. L. Gunshor, H. Kukimoto and R. P. Ruth (editores) Special Issue on wide-bandgap II-VI semiconductor materials, *J. Electron. Mater.* **22** 429 (1993).
- [6] J. J. Loferski, *Acta Electronica* **5**, 350 (1961).
- [7] M. Wolf *Proc. I.R.E.* **48**, 1246 (1960).
- [8] W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- [9] J. O. McCaldin, *J. Sci. Technol. A* **8**, 1118 (1990).
- [10] T. Suzuki, Y. Ema and T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 1626, (1988).
- [11] K. Lischka, G. Brunthaler and W. Jantsch, *J. Crystal Growth* **72**, 355 (1985).
- [12] D. M. Hoffmann, P. Omling, H. G. Grimmeiss, B. K. Mayer, K. W. Benz and D. Sinerius, *Phys. Rev. B* **45**, 6247 (1992).
- [13] Ch. Sikorski and U. Merkt, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2164 (1989).
- [14] T. Demel, D. Heitmann, P. Grambow and K. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 788 (1990).
- [15] R. G. Osifchin, W. Mahoney, R. P. Andres, J. I. Henderson, C. P. Kubiak y R. N. Dominey, *Superlattices and Microstructures* **18**, 283 (1995).
- [16] S. Bandyopadhyay, A. E. Miller y M. Chandrasekhar, *Proc. SPIE, Photonics West* 95, San José Cal. (1995).
- [17] D. Routkevitch, A. A. Tager, J. Haruyama, D. Almalawi, M. Moskovitz y J. M. Xu, *IEEE Trans. on Electr. Dev.* **43** (1996).
- [18] G. A. Ozin, *Adv. Mat.*, **4** 612 (1992).
- [19] M. Sotelo Lerma, *Tesis de Doctorado*, CICESE, Ensenada B. C. (1998).
- [20] J. P. O'Sullivan y G. C. Wood, *Proc. Royal Soc. London A* **317**, 262 (1995).
- [21] A. Antonelli, J. Cen and K. K. Bajaj, *Semicond. Sci Technol.* **11** (1996).
- [22] M. Hayashi, T. Iwano, H. Nasu, K. Kamiya, N. Sugimoto and K. Hirao *J. Matter. Res.* **12**, 10 (1997).
- [23] O. Álvarez Fregoso, J. G. Mendoza Álvarez, y O. Zelaya Ángel, *J. Appl. Phys.* **82**, 708 (1997).
- [24] K. Tsunetomo, H. Nasu, H. Kitayama, A. Kawabuchi, Y. Osaka, and K. Takiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1928 (1989).
- [25] H. Arizpe Chávez, F. J. Espinoza Beltrán, R. Ramírez Bon O. Zelaya Ángel y J. González Hernández. *Solid State Comm.* **101**, 39 (1997).
- [26] F. J. Espinoza Beltrán, R. Ramírez Bon, F. Sánchez Sinencio, O. Zelaya Angel, G. Torres Delgado, J. G. Mendoza Álvarez, J. González Hernández, M. H. Farías, and L. Baños, *Brazilian J. of Phys.* **24**, 24 (1994).
- [27] F. J. Espinoza Beltrán, F. Sánchez Sinencio, O. Zelaya Ángel, J. G. Mendoza Álvarez, C. Alejo Armenta, C. Vásquez López, M. H. Farías, G. Soto, L. Cota Araiza, J. L. Peña, J. A. Azamar Barrios and L. Baños, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1715 (1991).

- [28] F. J. Espinoza Beltrán, F. Sánchez Sinencio, O. Zelaya Ángel, J. G. Mendoza Álvarez, M. H. Fariás, and L. Baños, *J. Vac. Sci. and Technol.* **A11** 3062 (1993).
- [29] S. V. Nair, S. Sinha y K. C. Rustagi, *Phys. Rev.* **B 35**, 4098 (1987).
- [30] C. Weisbuch, B. Vinter, *Quantum Semiconductor Structures, Fundamentals and Applications*, Ac. Press (1991).
- [31] F. Capasso: *Band-gap engineering: From Physics and materials to new semiconductor devices.* *Science* **235** 172-176 (1987).
- [32] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4443 (1984); **90**, 2555 (1986).
- [33] H. M. Schmidt y H. Weller, *Chem. Phys. Lett.* **129**, 615 (1986).
- [34] P. E. Lippens and M. Lanoo, *Phys. Rev.* **B, 41**, 6079 (1990).
- [35] F. Wang, A. Schawrtzman, A. L. Fahrenbuch, R. Sinclair and R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* **62** 1469 (1987).
- [36] R. Ramírez B., F. Espinoza-Beltrán and H. Arizpe-Chávez, *J. Appl. Phys.* **79** (10) (1996).
- [37] Ver por ejemplo C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6a. ed. John Wiley New York, pp 3-22.
- [38] K. Zanio, *Cadmium Telluride, Semiconductors and Semimetals* vol13 (academic Press, New York, 1978).
- [39] R. Ueda, *J. Cryst. Growth* **31**, 333 (1975).
- [40] H. A. Gebbie, P. L. Smith, I. G. Austin and J. H. King, *Nature*, **188**, 1095 (1960).
- [41] W. C. Yu and P. J. Gielisse, *Mat. Res. Bull.* **6**, 621, (1971).
- [42] Ver por ejemplo P. V. Pavlov, A. F. Jojlov, *Física del Estado Sólido*, pp. 147-150, Ed. Mir Moscú, (1985).
- [43] A. F. Swartzmann, R. Sinclair, and R. Bube, *Phase Equilibria in Cd-Te-O-S Quaternary System*, Report (1991).
- [44] Ver por ejemplo B. D. Cullity *Elements of X-Ray diffraction*, 2a ed., Addison-Wesley (1978), pp.99-106.
- [45] J. A. Thornton and D. W. Hoffmann, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 203 (1981).
- [46] R. Messier, T. Takamori, and R. Roy, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 1060 (1976).
- [47] S. Jiménez Sandoval, M. Meléndez Lira and I. Hernández Calderón, *J. Appl. Phys* **72** (9) (1992).
- [48] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 666, (1974).
- [49] P. Lawaetz, *Phys. Rev.* **B 5**, 4039 (1972).
- [50] B. G. Potter Jr. and J. H. Simmons, *Phys. Rev.* **B 37** 10838 (1988).
- [51] K. Zanio, *Semiconductors and Semimetals*, ed. A. Willardson and S. Beer **18** (Ac. Press, 1981).
- [52] B. A. Tavger and V. Ya. Demikhovskii, *Sov. Phys. Usp.* **11**, 644 (1968).
- [53] G. Burrafato, G. Giaquinta, N. A. Mancini, A. Pennisi and S. O. Troia, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 519 (1976).
- [54] F. Cerdeira, I. Torriani, P. Motisuke, V. Lemos, and F. Decker, *Appl. Phys.* **A 46** 107 (1988).
- [55] Y. A. Bratashevski, V. D. Okunev, N.N.Pafomov, and Z. A. Samoilenko, *Sov. Phys. Solid State*, **27** 447, (1985).
- [56] R. Rosseti, R. Hul, J. M. Gibson and L. E. Brus, *J. Chem. Pys.* **82**, 552 (1985).
- [57] B. G. Potter and J. H. Simmons, *J. Appl. Phys.* **68**, 1218 (1990).

- [58] J. A. Madeiros Neto, L. C. Barboza, C. L. Cesar, O. L. Alves, and F. Galembek, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2715 (1991).
- [59] S. Ohtsuka, T. Koyama, K. Tsunetomo, H. Nagata, and S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **61** 25 (1992).
- [60] S. Furukawa and T. Miyasato, *Phys. Rev.* **B 38**, 5726 (1988).
- [61] R. Ramírez B., F. Espinoza-Beltrán and H. Arizpe-Chávez, *J. Appl. Phys.* **77**, 10 (1995).
- [62] L. I. Schiff: *Quantum Mechanics* (McGraw Hill, New York, 1955)
- [63] Al. L. Efros and A. L. Efros. *Sov. Phys. Semicond.* **16** (7), 772, (1982).
- [64] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko, *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 775 (1982).
- [65] Y. Kayanuma, *Phys. Rev.* **B 38** num. 14 (1988).
- [66] Ver por ejemplo P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, pp. 151-159, ed. Springer (1996).
- [67] D. Routhkevitch, A. A. Tager, Junji Haruyama, D. Almawlawi, M. Moskovitz and J. M. Xu, *IEEE Trans. on Electr. Dev.* **43** 1646 (1996).
- [68] S. Hayashi, H. Sanda, M. Agata, and K. Yamamoto, *Phys. Rev.* **B 40**, 5544 (1989).
- [69] Y. Wang and N. Herron, *Phys. Rev.* **B 42**, 7253 (1990).
- [70] J. L. Marín, R. Riera and S. A. Cruz, *J. Phys: Condensed Matter* **10**, 1349 (1998).
- [71] J. L. Vossen and W. Kern, Eds. *Thin Film Processes*, Ac. Press, New York (1978).
- [72] J. L. Vossen *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, S12 (1971).
- [73] P. D. Davidse, *Vacuum* **17**, 139 (1967).
- [74] G. N. Jackson, *Thin Solid Films* **5**, 209 (1970).
- [75] M. H. Brodski, R. S. Title, K. Weiser and G. D. Pettit, *Phys Rev.* **B 1**, 2632 (1970).
- [76] R. Meisser, T. Takamori and R. Roy, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 1060 (1976).
- [77] S. B. Hyder, *J. Vac. Sci. Technol.* **8**, 228 (1971).
- [78] G. Moulton, *Nature* **195**, 793 (1962).
- [79] R. W. Glew, *Thin Solid Films* **46**, 59 (1977).
- [80] D. B. Fraser and H. Melchior, *J. Appl. Phys.* **43**, 3120 (1972).
- [81] K. Wasa, T. Nagai and S. Hayakawa, *Thin Solid Films* **31**, 235 (1976).
- [82] W. J. Takei, N. P. Formigoni and M. H. Francombe, *J. Vac. Sci. Technol.* **7**, 442 (1970).
- [83] J. L. Vossen, *RCA Rev.* **32**, 289 (1971).
- [84] C. A. T. Salma, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 913 (1970).
- [85] E. L. Paradis and A. J. Shuskus, *Thin Solid Films* **38**, 131 (1976).
- [86] T. K. Lakshmanan, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 548 (1963).
- [87] Y. Shimomoto, H. Matsumaru and T. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.* **2** Pt.1, 701 (1974).
- [88] T. Robertson and D. T. Morrison, *Thin Solid Films* **27**, 19 (1976).
- [89] F. Wang, A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* **65**, 3552 (1989).
- [90] JCPDS-ICDD 19-193, (1991).
- [91] J.I. Pankove "Optical Processes in Semiconductors". Dover (1975)
- [92] A. Baldereschi, N. O. Lipari. *Phys Rev* **B 8**, 2697 (1973).
- [93] M. Meléndez Lira, S. Jiménez Sandoval, and I. Hernández Calderón, *J. Vac. Sci. and Technol.* **A7**, 1428 (1989).
- [94] R. Dingle, W. Wiegmann, C. H. Henry, *Phys. Rev. Lett* **33**, 827 (1974).

- [95] G. W. Bryant, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1140 (1987).
- [96] A. Kumar, S. E. Laux, F. Stern, *Phys. Rev.* **B 42**, 5166 (1990).
- [97] Y. Z. Hu, M. Lindberg, S. W. Koch, *Phys. Rev.* **B 42**, 1713 (1990).
- [98] S. Hayashi, H. Sanda, M. Agata and K Yamamoto. *Phys Rev* **B 40**, 5545 (1989).
- [99] A. I. Ekimov, Al. L. Efros, A. A. Onushchenko, *Solid State Comm.* **56**, 921 (1985).
- [100] V. Albe, C. Jouanin, D. Bertho, *Phys. Rev.* **B 58**, 4713 (1998-II).
- [101] Y. Petroff, P. Y. Yu, Y. R. Shen, *Phys. Rev.* **B 3**, 3299 (1971).
- [102] E. O. Kane *Phys. Rev.* **180**, 852 (1969).
- [103] J. P. Walter, M. L. Cohen, Y. Petroff, M. Balkanski, *Phys. Rev.* **B 1**, 2661 (1970).
- [104] M. Matsuura, *Phys. Rev.* **B 37**, 6977 (1988).
- [105] G. T. Einevoll, *Phys. Rev.* **B 45**, 3410 (1991).
- [106] D-E Arafah and R. Ahmad-Bitar, *Semicond. Sci. and Technol.* **13** (1998).
- [107] S. Gasiorowicz, "*Quantum Physics*" Ed Wiley (1974).
- [108] F. J. Espinoza Beltrán. *Tesis de doctorado*, CINVESTAV-IPN (1992).
- [109] M. A. Stroschio, K. W. Kim, S. Yu, A. Ballato, *J. Appl. Phys.* **76**, 4670 (1994).
- [110] S. Yu, K. W. Kim, M. A. Stroschio, G. J. Iafrate, A. Ballato, *Phys. Rev.* **B 51**, 4695 (1994).
- [111] M. Asada, Y. Migamoto, Y. Suematsu, *IEEE, J. QE-22*, 1915 (1986).
- [112] H. Arizpe Chávez, R. Ramírez Bon, F. Javier Espinoza Beltrán y O. Zelaya Angel, *Proc. Revista de la Soc. Mex. de C. de Sup. y Vacío*, 1997 (por publicarse).
- [113] H. Shinojima, J. Yumoto, N. Uesugi, S. Omi y Y. Asahara, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1519 (1989).
- [114] J. Krustok, V. Valdna, K. Hjelt y H. Collan, *J. Appl. Phys.* **80**, 1757 (1996).
- [115] Y. Vekilov, A. P. Rusakov, *Sov. Phys. Solid State* **13** 956 (1991).
- [116] M. L. Cohen y J. R. Chelikowsky, *Solid State Sciences* 75 pp 140-141, Springer-Verlag (1988).
- [117] J. Baars y F. Sorger, *Solid State Comm.* **10** 875 (1972).
- [118] G. Beni y T. M. Rice, *Phys. Rev.* **B 18**, 768 (1978).
- [119] D. L. Camphausen y G. A. N. Connell, *J. Appl. Phys* **42**, 4448 (1971).

CdTe nanostructures prepared by thermal annealing

R. Ramírez-Bon, F. J. Espinoza-Beltrán, and H. Arizpe-Chávez

Centro de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-88, 83190 Hermosillo, Son., México

O. Zelaya-Angel and F. Sánchez-Sinencio

Departamento de Física, CINVESTAV-IPN, Apdo. Postal 14-740, D.F. 07000, México

(Received 22 August 1994; accepted for publication 8 February 1995)

Homogeneous thin films of a-CdTe:O were thermal annealed in an Ar flux. The as-grown samples have an amorphous structure. The annealed films crystallize to a mixture of both CdTe and CdTeO₃. For low annealing temperatures (less than 100 °C) it is possible to get CdTe crystallites with sizes smaller than 14 nm. In this work we report measurements of x-ray diffraction and optical absorption spectra of these films. The x-ray diffraction patterns of the films were used to study the CdTe crystallization process as a function of the annealing temperature. The CdTe crystallite size of the films was determined from the diffraction patterns using the Debye-Scherrer formula. It was observed that the CdTe crystallite size increases with annealing temperature. The optical absorption spectra of the films with the smallest CdTe crystallite size show how the absorption band edge of CdTe is shifted by the effects of the crystallite size. © 1995 American Institute of Physics.

Quantum size effects have been reported in a great variety of systems consisting of semiconductor nanocrystal embedded in a matrix of different materials. One of these effects is the shift toward high energy observed on the excitonic peak of the optical absorption spectra of these materials, as the size of the nanocrystals decreases.¹⁻³ In other materials, where the excitonic peak is not defined, the absorption band edge is the feature shifted toward high energy in the absorption spectrum.⁴⁻⁶ The quantum size effects have been related to the excitonic localization in the nanocrystals with smaller size than that of the excitonic radius, producing changes in the band structure of the semiconductor.

In recent years, there has been much progress in the ability to confine electrons in semiconductors. Epitaxial techniques and the arrival of nanolithography have made possible the fabrication of structures with sub-0.1 μm lateral dimensions. With suitable combinations of such characteristic length scales, quantum mechanical confinement in one, two, or three dimensions becomes possible in a wide array of structures, such that conduction electrons have quantized energy levels. Examples of such systems include resonant tunneling diodes, quantum wire structures, and quantum dot systems. This is one of the most active areas in semiconductor physics at the present time.

Among semiconductor nanostructures, II-VI materials have recently been the focus of an intensive investigation. Composites of semiconductor-glass consisting of small particles of a semiconductor embedded in glass matrix exhibit confinement quantum effects. The most studied cases correspond to small particles of CdS,^{1,2,5,7} CdSe,⁸ and CdSe_xS_{1-x}^{3,9-11} embedded in glass matrixes. These systems are of particular interest because of their nonlinear optical properties. Another important II-VI material that exhibits quantum effects in small particles, is CdTe. The exciton radius in this material is about 7 nm,^{6,12} so it is necessary to prepare crystallites with a size of about 14 nm to get confinement quantum effects.

In this work we report a method to prepare CdTe crys-

tallites mixed with oxide insulating crystallites, with variable sizes from 5 to 35 nm. The method consists in the thermal annealing in an Ar flux of a-CdTe:O films deposited by rf sputtering. We also report the optical absorption spectra and x-ray diffraction patterns of these films. The results show that CdTe crystallite size increases as the annealing temperature increases. Quantum effects are observed in films annealed at temperatures smaller than 100 °C, corresponding to crystallite sizes smaller than 14 nm. In these films the CdTe absorption band edge is shifted to higher energies as shown by the optical absorption spectra.

The samples were grown on Corning 7059 glass by the rf sputtering technique, in a controlled N-O-Ar plasma.¹³⁻¹⁶ The contents of Cd, Te, and O in the samples depend on the partial pressures of the gases in the plasma. We studied a set of two samples with different oxygen concentration S1 and S2. The oxygen content of each sample is 30 and 50 at. %, respectively, as measured by Auger electron spectroscopy. In both cases the as-grown is amorphous as shown by x-ray diffraction patterns. One piece of each sample was annealed at several temperatures by 3 h in an argon flux. The range of annealing temperatures was from 50 to 400 °C. The absorption spectra of the films were measured by a Perkin-Elmer Lambda 9 spectrophotometer. X-ray diffraction measurements were performed by a D500 Siemens diffractometer using the Cu Kα line.

X-ray diffraction measurements allowed the identification of the crystalline phases in the annealed films and the determination of the average crystallite sizes. Figure 1 shows the x-ray diffraction patterns of some samples. It can be observed the cubic phase CdTe crystallization process as the annealing temperature increases. The broad band overlapping the peak at 23.9° correspond to the spectrum of the glass substrate. At the bottom, the as-grown S1 and S2 films spectra overlap completely the substrate spectra and show the amorphous nature of these films. From these spectra the average size of the CdTe crystallites was calculated using the Debye-Scherrer formula. The diffraction peaks of the CdTe

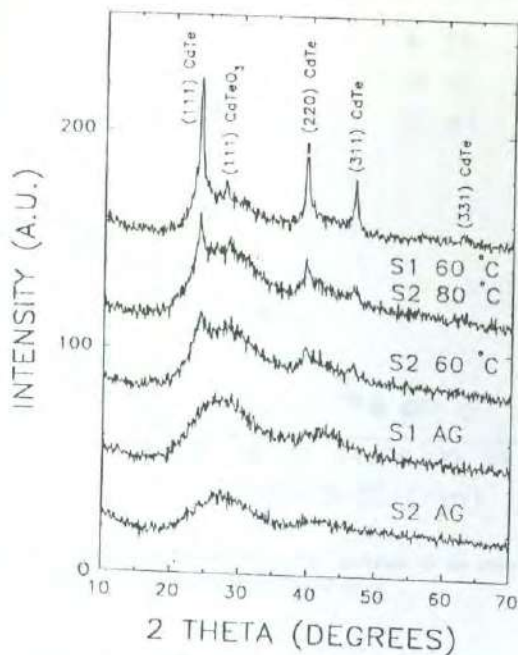


FIG. 1. X ray diffraction patterns of the as grown and annealed S1 and S2 samples.

cubic structure were fitted by least-squares to a Gaussian function plus a constant background. In order to improve the fitting, two broad Gaussian functions were included to represent the halo of the amorphous substrate overlapped by the CdTe diffraction peaks. This fitting gives an estimation of the crystallite size with a maximum error of about 20%. From this fitting we obtained an average grain size of 4.5 and 5.5 nm for the S2 films annealed at 60 and 80 °C, respectively. The S1 film annealed at the temperature of 60 °C had an average grain size of 11 nm. For higher annealing temperatures the average grain size is larger than 15 nm in both kinds of films. The annealed films spectra show an additional diffraction peak at about 28° corresponding to the CdTeO₃ crystalline phase. In a previous work¹⁶ we have showed that depending on the temperature and oxygen content, a-CdTe:O annealed films crystallize as CdTe or mixtures of CdTe and CdTeO₃, or CdTeO₃ and CdTe₂O₅. Thus S1 and S2 CdTe:O annealed films at temperatures less than 100 °C are composed of small crystallites of both CdTe and insulating CdTeO₃.

The optical absorption spectra of the films show a shift of the CdTe absorption band edge to high energy as the crystallite size decreases. This is shown in Fig. 2. It can be seen the first optical transition of CdTe around 1.5 eV. This transition is less evident in the S2 films due to the smaller CdTe proportion in the films. The absorption of CdTeO₃ does not influence the CdTe absorption spectra since the CdTeO₃ gap is 4.0 eV.¹⁷ From these spectra it is difficult to evaluate the band gap of the CdTe material. In order to have an estimation of the change in the CdTe band gap due to the decrease of the crystallite size, we used the numerical first derivative of the absorption spectra. These kinds of spectra are plotted in Fig. 3, the first optical transition of CdTe appears here as an

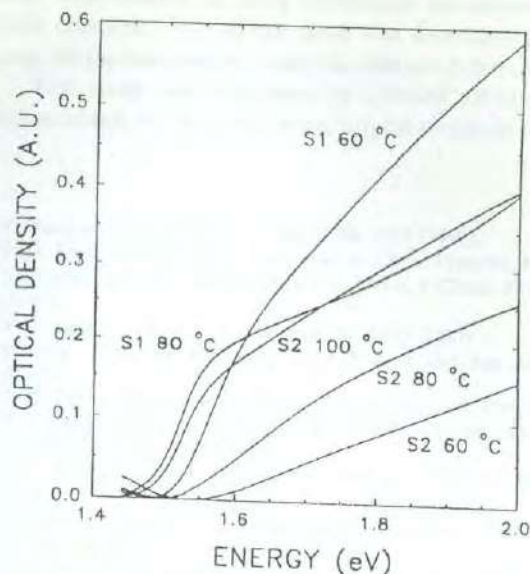


FIG. 2. Absorption spectra of annealed S1 and S2 samples.

inverted band. The minimum in the curves gives an estimation of the CdTe band gap. The minimum at lowest energy in this kind of spectrum indicates the fundamental absorption edge of the material and has been used to estimate the energy band gap in other materials.^{6,18} We used a pure CdTe film with a well defined band edge to compare the value obtained by using this method with the real band gap given by the direct transition parabolic band model. Both values are quite close, indicating that this criterion is a very good approximation to the band-gap value. Figure 3 shows that the CdTe absorption edge changes for the films annealed at temperatures less than 100 °C. The corresponding CdTe crystallite size for these films is less than 14 nm. Thus, the shift in the

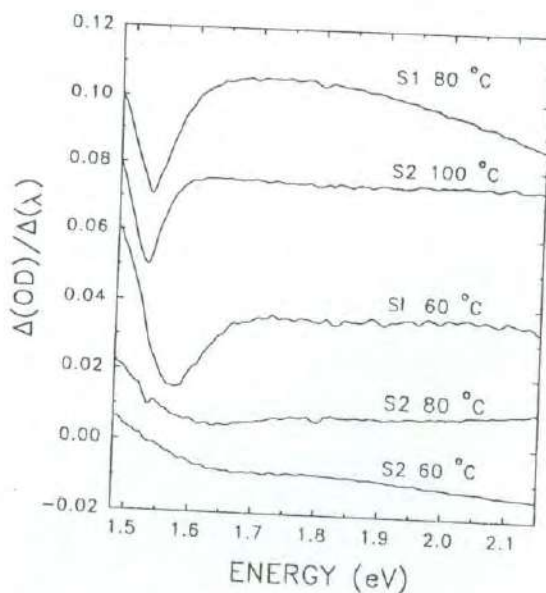


FIG. 3. Differential optical density versus energy of the annealed S1 and S2 samples.

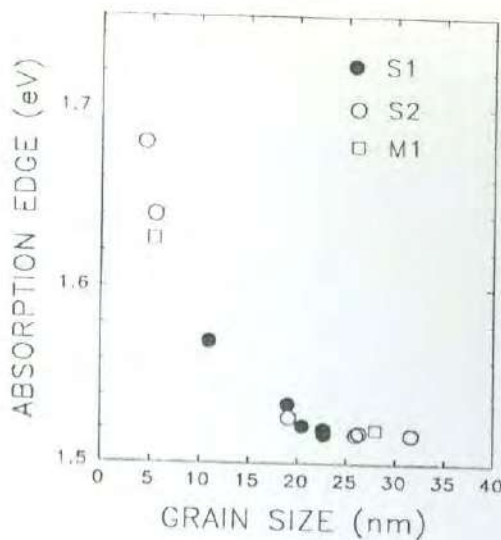


FIG. 4. Absorption edge, given by the minimum in the curves of Fig. 3, versus grain size of the annealed CdTe:O films.

CdTe absorption edge in these films is due to quantum confinement effects. For higher annealing temperatures, the absorption edge of the films is practically that of bulk CdTe. In Fig. 4 it is plotted the absorption edge of the samples, obtained from Fig. 3, versus the CdTe crystallite size. In this graph we have added extra points corresponding to another annealed a-CdTe:O sample (M1) reported in a previous work.¹⁶

In conclusion, in this work we have reported the quantum effects observed in the absorption spectra of nanocrystals of CdTe mixed with crystallites of insulating CdTeO₃. A clear shift toward high energy of the CdTe absorption edge is observed in the absorption spectra of the samples with CdTe crystallite size less than 14 nm. These CdTe nanocrystals are prepared by thermal annealing of a-CdTe:O sputtered films at

temperatures less than 100 °C. The crystalline phases of the films were studied by x-ray diffraction measurements. The CdTe crystallite size of the films was determined from the x-ray diffraction patterns using the Debye-Scherrer formula.

This work was supported by CONACyT-México. The authors thank M. Becerril for his helpful technical assistance.

- ¹ Y. Wang and N. Herron, *Phys. Rev. B* **42**, 7253 (1990).
- ² M. V. Rama Krishna and R. A. Friesner, *J. Chem. Phys.* **95**, 8309 (1991).
- ³ B. Champagnon, B. Adrianasolo, and E. Duval, *J. Chem. Phys.* **94**, 5237 (1991).
- ⁴ Y. Wang and A. Suna, *J. Chem. Phys.* **87**, 7315 (1987).
- ⁵ Y. Wang, N. Herron, W. Mahler, and A. Suna, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 808 (1989).
- ⁶ B. G. Potter, Jr. and J. H. Simmons, *J. Appl. Phys.* **68**, 1218 (1990).
- ⁷ Y. Wang, A. Suna, J. McHugh, E. F. Hillinski, P. A. Lucas, and R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **92**, 6927 (1990).
- ⁸ P. D. Persans, A. Tu, Y.-J. Wu, and M. Lewis, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 818 (1989).
- ⁹ G. Mei, S. Carpenter, L. E. Felton, and P. D. Persans, *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, 1394 (1992).
- ¹⁰ A. Tu and P. D. Persans, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1506 (1991).
- ¹¹ N. F. Borelli, D. W. Hall, H. J. Holland, and D. W. Smith, *J. Appl. Phys.* **61**, 5939 (1987).
- ¹² L. Chi-Liu, M. J. Kim, S. H. Rishbud, and R. W. Carpenter, *Philos. Mag. B* **3**, 769 (1991).
- ¹³ F. J. Espinoza-Beltrán, F. Sánchez-Sinencio, O. Zelaya-Angel, J. G. Mendoza-Alvarez, C. Alejo-Armenta, C. Vázquez-López, M. H. Farías, G. Soto, L. Cota-Araiza, J. L. Peña, J. A. Azamar-Barrios, and L. Baños, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1715 (1991).
- ¹⁴ F. J. Espinoza-Beltrán, O. Zelaya-Angel, F. Sánchez-Sinencio, J. G. Mendoza-Alvarez, M. H. Farías, and L. Baños, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 3062 (1993).
- ¹⁵ F. J. Espinoza-Beltrán, R. Ramírez-Bon, J. González-Hernández, F. Sánchez-Sinencio, O. Zelaya-Angel, J. G. Mendoza-Alvarez, and G. Torres-Delgado, *J. Phys. Condens. Matter* **5**, A 345 (1993).
- ¹⁶ F. J. Espinoza-Beltrán, R. Ramírez-Bon, F. Sánchez-Sinencio, O. Zelaya-Angel, G. Torres-Delgado, J. G. Mendoza-Alvarez, J. González-Hernández, M. H. Farías, and L. Baños, *Braz. J. Phys.* **24**, 425 (1994).
- ¹⁷ F. Wang, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, *J. Appl. Phys.* **65**, 3552 (1989).
- ¹⁸ O. Zelaya-Angel, J. J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, H. Vargas, and A. Ferreira da Silva, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 291 (1994).

SURFACES, VACUUM, AND THEIR APPLICATIONS

Cancun, Mexico September 1994

EDITORS
Isaac Hernández-Calderón
René Asomoza
CINVESTAV

CdTe-CdTeO₃ Nanocrystalline Composites

H. Arizpe-Chávez¹, R. Ramirez-Bon¹ and F.J. Espinoza-Beltrán¹
O. Zelaya-Angel², J. González-Hernández³ and L. Baños⁴

¹Centro de Investigación en Física. Universidad de Sonora
Apdo. Postal 5-88, 83190 Hermosillo, Son., México

²Departamento de Física. CINVESTAV-IPN
Apdo. Postal 14-740, 07000 México, D.F.

³Laboratorio de Materiales Avanzados. CINVESTAV-Querétaro
Facultad de Química. Universidad Autónoma de Querétaro

Cerro de las Campanas, Querétaro, Qro.

⁴Instituto de Investigación en Materiales. UNAM
Apdo. Postal 70-360, 04511 México, D.F.

REFERENCES

D.L. Pulfrey, IEEE Trans, Electron Devices ED-25, 1308 (1976)
 R.J. Stim and Y.C.M. Yeh, IEEE Trans, Electron Devices ED-24 476 (1977).
 J. Schewchun, D. Burk and M.B. Spitzer, IEEE Trans, Electron Devices ED-27, 705 (1980).
 K.K. Ng and H.C. Card, IEEE Trans, Electron Devices ED-27, 716 (1980).
 R. Singh, M.A. Green and K. Rajkaman, Solar Cells, 95 (1981).
 A. Zapata-Navarro, M. Zapata-Torres, Víctor Sosa, P. Barolo-Pérez and J.L. Galindo, J. Vac.Sci. Technol. A-12, 1 (1994).
 E. Palik, Editor, Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, Inc. New York (1985).

Abstract. We report x-ray diffraction and optical absorption measurements of CdTe-CdTeO₃ nanocrystalline composites prepared by thermal annealing of homogeneous a-CdTe:O thin films. The as-grown samples showed an amorphous nature. Films with higher oxygen content crystallized upon annealing, in a mixture of both CdTe and CdTeO₃ crystallites. For annealing temperatures below 100°C we obtained composite materials having CdTe crystallites with sizes smaller than 14 nm. The size of the CdTe crystallites was determined from the x-ray diffraction patterns of the films by using the Debye-Scherrer broadening formula. Quantum effects were observed in these films as a shift in the CdTe absorption band edge to higher energies.

INTRODUCTION

In recent years, composite materials formed by nanocrystals of a II-VI semiconductor embedded in a matrix made from different materials, have been exhaustively investigated [1,2,3,4]. These materials present interesting non linear optical properties which make them suitable for applications to optical devices. That is the main reason why the interest in the study of these materials has increased considerably. Besides that, composite materials are a convenient medium to study small size effects on the electronic band structure of the semiconductor. Some optical properties of the semiconductor can be easily studied if the matrix where the semiconductor is embedded is a transparent one. In that case, the

[5,6,7]. The CdTe composite materials have been obtained by different methods such as the sol gel process and r.f. magnetron sputtering. The attention has been focused in the shift of the fundamental energy gap of CdTe.

In a previous paper [8], we have shown that it is possible to obtain polycrystalline films composed by a mixture of CdTe and CdTeO₃ crystallites. This system was obtained by thermal annealing of a-CdTe:O films. The grain size of both kind of crystallites depended on the annealing temperature. CdTeO₃ is an insulating material with a wide energy band gap of about 4.0 eV. Therefore, this material is an ideal matrix to study electronic transitions in the band structure of CdTe which is a semiconductor with an energy gap at room temperature of 1.5 eV. The proposed method for the preparation of these composites has proven to be a reliable technique for the growth of this kind of CdTe composites.

EXPERIMENTAL DETAILS

The samples were grown on corning glass by r.f. sputtering deposition technique in a controlled N-O-Ar plasma [8,9,10]. We prepared a set of two samples with 30% (S1) and 50% (S2) of oxygen concentration. In both cases, the as-grown film was amorphous, as x-ray diffraction patterns showed. The samples were annealed in the range from 50 to 400° C for three hours in an Argon flux. The absorption spectra were obtained with a Perkin-Elmer Lambda 9 spectrophotometer. X-ray diffraction measurements were performed with a D500 Siemens diffractometer, using the Cu-K_α line.

RESULTS AND DISCUSSION

The crystalline phases in the annealed films were determined by x-ray diffraction spectroscopy. Figure 1 shows the diffraction patterns of S1 samples annealed at several temperatures. It is observed the crystallization process of the CdTe cubic phase as the annealing temperature is increased. The pattern of the as-grown sample, with an oxygen content of about 30 at. %, shows an amorphous nature. The sample annealed at 60° C is composed by two crystalline phases, as shown by the additional diffraction peak at 27.2° approximately. This peak is produced by the (111) crystalline planes of the cubic structure of CdTeO₃. Thus, the materials constituting this sample are a mixture of CdTe and CdTeO₃ crystallites. For higher annealing temperatures, the CdTeO₃ phase disappears in the samples resulting in pure cubic CdTe thin films. This is due to the lost of oxygen in the samples [11]. The annealed S2 samples with a higher oxygen

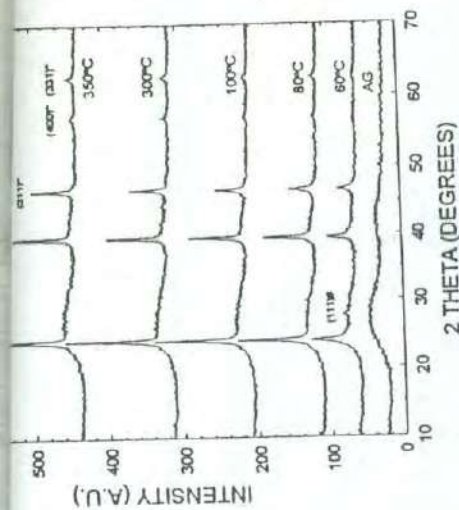


FIGURE 1. X-ray diffraction spectra of S1 samples.

content crystallize in a mixture of CdTe and CdTeO₃ phases. This is shown 2. The diffraction patterns of these samples show the CdTe diffraction peak the peak due to the CdTeO₃ cubic phase. The as grown film diffraction pat

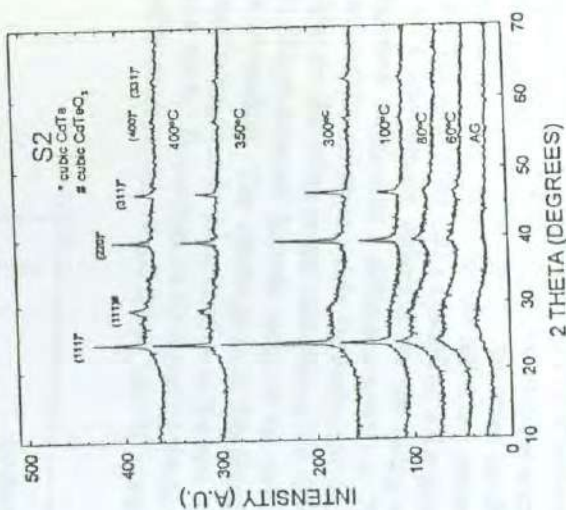


FIGURE 2. X-ray diffraction spectra of S2 samples.

higher annealing temperature the CdTeO₃ fraction in the samples increases respect to the CdTe one. This is shown by the increase of the relative intensity of the CdTeO₃ (111) peak with respect to that of the CdTe (111) peak. Thus, the structural measurements on the annealed S₂ samples show that a-CdTe:O with an initial oxygen content of about 50 at % crystallize in composite materials constituted by CdTe and CdTeO₃ crystallites.

The diffraction peaks of S₂ samples annealed at low temperatures are notably broader. According to the Debye-Scherrer formula, the peak broadening indicates that the size of the CdTe crystallites is smaller for the samples annealed at lower temperatures and that it increases for the samples annealed at higher temperatures [12]. We used the diffraction patterns of Figs. 1 and 2 to calculate the average size of the CdTe crystallites in the samples. In Fig. 3 it is presented the use of a least-square technique for the fitting of gaussian functions plus a background constant to a diffraction spectrum. The broadest gaussian represents the halo of the substrate, while the horizontal line is the background. This fitting provides the full width at half maximum of the diffraction peaks, which substituted in the Debye-Scherrer formula yields to the calculation of the average size of CdTe crystallites. The results given by this fitting process are resumed in table I. The maximum error in the estimation of the size of the crystallites by this method is about 20 %. Depending on the annealing temperature, S₁ samples have a CdTe crystallite size between 10 and 23 nm, and S₂ samples between 5 and 32 nm.

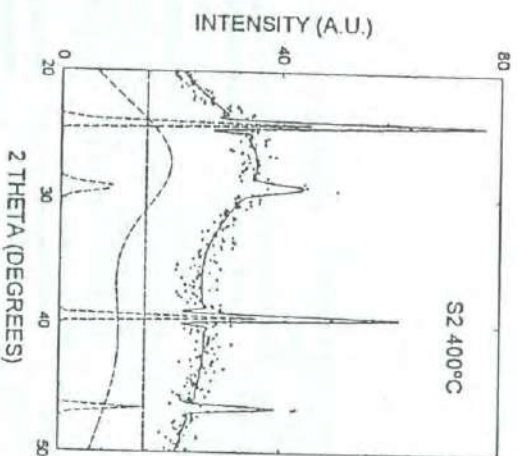


FIGURE 3. Least-squares fitting to gaussian functions of the x-ray diffraction pattern of the S₂ sample annealed at 400 °C.

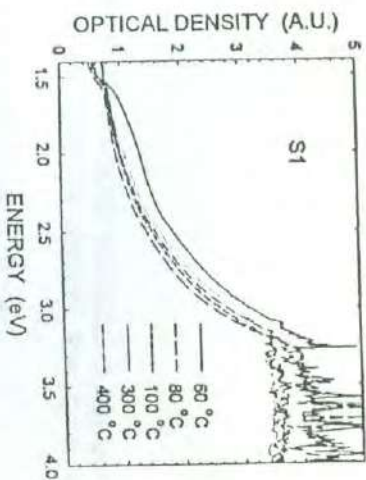


FIGURE 4. Optical absorption spectra in the 1.48-4.0 eV energy range of S₁ samples.

Figure 4 shows the optical absorption spectra of annealed S₁ samples in the energy range from 1.45 to 4.5 eV. It is observed the fundamental absorption energy range of CdTe at the energy E_g of about 1.5 eV. In Fig. 5 are shown the same kind of spectra for annealed S₂ samples. The presence of CdTeO₃ in these samples does not influence the CdTe absorption spectrum since this is an insulating material with an energy gap of 4 eV. It is also observed in these spectra the transition at 1.5 eV. In addition, a second transition is observed at E₁ = 3.38 eV. This transition is produced by the second band edge in the electronic band structure of CdTe, produced by allowed transitions from the L point in the [111] direction in the k space. Lower absorption in the CdTe spectra of Fig. 5 with respect to those of Fig. 4 is due to the smaller volume fraction of CdTe in annealed S₂ samples. That is why the second band edge, E₁, of CdTe can be clearly observed in the absorption spectra of S₂ samples.

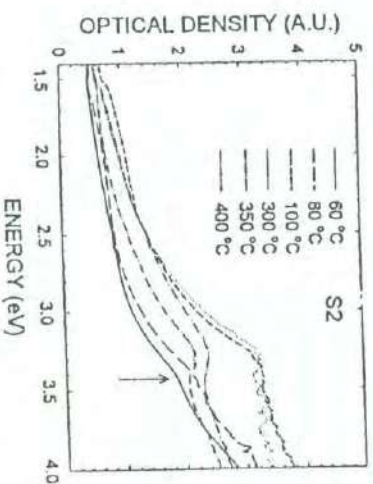


FIGURE 5. Optical absorption spectra in the 1.48-4.0 eV energy range of S₂ samples.

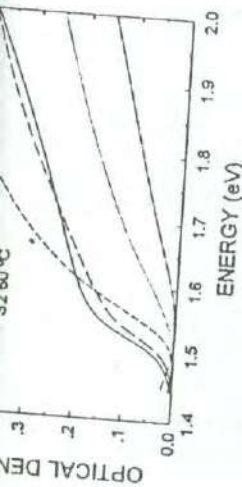


FIGURE 6. Optical absorption spectra in the 1.4-2 eV energy range of S1 and S2 samples annealed at the lowest temperatures.

In Fig. 6 are shown the absorption spectra in the energy range from 1.4 to 2 eV of S₁ and S₂ samples annealed at the lowest temperatures. It is observed a shift of the fundamental absorption band edge to higher energies as the annealing temperature decrease. From the structural measurements it was concluded that these samples have the smallest CdTe crystallite sizes, between 5 and 15 nm. Since the Bohr diameter of the exciton in CdTe is about 15 nm, the shift of the absorption edge must be due to quantum confinement effects. The shift increases as the size of the crystallites decreases. Furthermore, the absorption spectra of S₂ samples annealed at 60 and 80° display a shift to higher energies in the second band edge at E₁. This is observed in Fig. 5 where this transition is observed as a slight shoulder indicated by the arrow.

In conclusion, in this work we have reported structural and optical measurements on annealed a-CdTe:O thin films. The experimental results show that thermal annealing of the films produces two kinds of films, depending on initial oxygen content and annealing temperature: 1) CdTe films and 2) films composed by mixed crystalline phases of CdTe and CdTeO₃. The later is an insulating-semiconductor composite material which is suitable for the study of electronic transition in the band structure of CdTe. This is shown by the optical measurements on this composite material.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by CONACyT, FOMES and SUPERA-ANUIES CATHEDRA PROGRAM from México.

1. Rama Krishna M. V. and Friesner R. A., *J. Chem. Phys.* **95**, 8309 (1991).
2. Persans P. D., Tu A., Wu Y. J. and Lewis M., *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 818 (1989).
3. Tu A. & Persans P. D., *Appl. Phys. Letters* **58**, 1506 (1991).
4. Wang Y. and Herron N., *Phys. Rev. B* **42**, 7253 (1990).
5. Potter B. G. Jr & Simmons J. H., *J. Appl. Phys.* **68**, 1218 (1990).
6. Chi-Liu L., Kim M. J., Risbud S. H. & Carpenter R. W., *Philos. Mag.* **B 63** 769 (1991).
7. Nogami M., Nagasaka K. and Suzuki T., *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 220 (1992).
8. Espinoza-Beltrán F. J., Ramírez-Bon R., Sánchez-Sinencio F., Zelaya-Angel O., Torres-Delgado G., Mendoza-Alvarez J.G., González-Hernández J., Farias M. Baños L., *Braz. J. of Phys* **24**, 425 (1994).
9. Espinoza-Beltrán F. J., Sánchez-Sinencio F., Zelaya-Angel O., Mendoza-Alvarez A., Alejo-Armenta C., Vazquez-López C., Farias M. H., Soto G., Cola-Araiza L., L. J., Barnos J. A. & Baños L., *Jap. J. Appl. Phys* **30**, L1715 (1991).
10. Espinoza-Beltrán F. J., Zelaya-Angel O., Sánchez-Sinencio F., Mendoza-Alvarez Farias M. H. & Baños L., *J. Vac. Sci. & Technol. A* **11**, 3062 (1993).
11. Espinoza-Beltrán F. J., Ramírez-Bon R., González-Hernández J., Sánchez-Sinencio F., Zelaya-Angel O., Mendoza-Alvarez J. G. and Torres-Delgado G., *J. Phys. Chem. Matter* **5**, A345 (1993).
12. Warren B. E., *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Reading (1969), p. 253.



PII: S0038-1098(96)00554-6

CUBIC TO HEXAGONAL PHASE TRANSITION IN CdTe POLYCRYSTALLINE THIN FILMS BY OXYGEN INCORPORATION

H. Arizpe-Chávez,^a F. J. Espinoza-Beltrán,^a R. Ramírez-Bon,^a O. Zelaya-Angel^b and J. González-Hernández^c^aCentro de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-88, 83190 Hermosillo, Son., México^bDepartamento de Física, CINVESTAV-IPN, Apdo. Postal 14-740, 07000 México D.F., México^cCINVESTAV-IPN, Laboratorio de Investigación en Materiales, Querétaro, Qro., México

(Received 9 September 1996 by R.C. Dynes)

Polycrystalline oxygenated cadmium telluride thin films, with oxygen contents ranging from 0 to 15 at %, were grown by the reactive radio frequency sputtering technique. The structure of samples was studied using X-ray diffraction. The energy band gaps of the samples were obtained from optical absorption measurements. It was found that the cubic crystalline structure of as-deposited samples changes to the crystalline hexagonal CdTe phase and then to an amorphous CdTe:O structure as the oxygen content was increased from 0 to 15 at %. Evidence of this phase transition was obtained from X-ray diffraction and optical absorption measurements. For the films with low oxygen content an increase in the interplanar distances was observed, yielding to a reduction of the band gap of the material. Samples containing hexagonal CdTe nanocrystals show larger energy band gaps, as compared with those having the cubic CdTe phase.

Copyright © 1996 Published by Elsevier Science Ltd

INTRODUCTION

Recently, we have reported [1, 2] the successful incorporation of oxygen into the CdTe lattice by using a reactive radio-frequency sputtering deposition technique (RF sputtering). This allowed us to incorporate oxygen into the films at concentrations in the range from 0 to about 60 at %. For oxygen content exceeding 7 at % the structure of the material becomes amorphous, as probed by X-ray diffraction studies [1]. The oxygen incorporation into the lattice sites takes place in a random way without preference in the substitution of the Cd or Te atoms. For oxygen concentrations lower than 7 at %, both the CdTe hexagonal and cubic crystalline phases coexist. The CdTe hexagonal crystalline phase has not yet been observed in bulk material, and it has been rarely observed in thin film material.

In the present work low oxygen concentrations generates distortion in the original CdTe lattice producing structural changes. Since an oxygen atom has covalent

and ionic radii smaller than that of Cd and Te atoms, even for low oxygen concentration there is a strong lattice deformation, which eventually, results in the amorphization of the structure as the oxygen content is increased. Moreover, the high reactivity of oxygen to Cd and Te [3, 4] results in stronger bonding which produces internal stresses also leading to amorphization.

Studies about crystalline phase transitions on CdTe have previously been carried out [5, 6]. These studies showed that applying pressure the CdTe crystalline structure changes from zincblende to rocksalt crystalline phase. To our knowledge, there are no references about studies on the CdTe structural phase transitions induced by other means. However, phase transition studies on other materials of the II-VI group have been accomplished. For instance, studies on the phase transition from cubic to hexagonal structure by thermal annealing have been reported on CdS polycrystalline thin films [7, 8]. In that case, the behaviour of the photoluminescence spectra, the optical absorption and the X-ray data were related

Table 1

Sample	Nitrogen partial pressure (Torr)	Grain size (Å)	Oxygen content* at %	Interplanar distance (111)C and/or (002)H of CdTe (Å)	E_g (eV)
Z0	4.0×10^{-7}	408 ± 113	0.01	3.7682	1.56
Z1	5.0×10^{-6}	241 ± 45	0.15	3.7991	1.54
Z2	1.0×10^{-5}	230 ± 41	0.3	3.8100	1.52
Z3	5.0×10^{-5}	295 ± 64	1.5	3.8058	1.55
Z4	1.0×10^{-4}	265 ± 53	3.0	3.8140	1.56
Z5	2.0×10^{-4}	212 ± 35	3.5	3.8052	1.65
Z6	4.0×10^{-7}	118 ± 12	4.0	3.7971	1.95
Z7	5.0×10^{-7}	-	15	Amorphous	2.15

* Estimated by interpolation from [2].

with the volume fraction of the transformed hexagonal phase. Also, it was observed a nonlinear energy shift of the emission peak, associated to changes in the energy band gap of the phase transition.

In this work, we have studied the cubic to hexagonal crystalline phase transition produced by the oxygen incorporation into the non-oxygenated cubic CdTe lattice. The CdTe studied samples had oxygen concentrations in the range from 0 to near 15 at%. Structural and optical characterization on the samples were performed using X-ray diffraction and optical absorption measurements, respectively. The energy band gap of each sample was obtained from the optical absorption spectrum by a numerical derivative method.

EXPERIMENTAL

Polycrystalline oxygenated CdTe thin films were prepared by a reactive RF sputtering technique using a CdTe target (99.999% purity) in an argon-oxygen-nitrogen atmosphere using a system described elsewhere [1, 2]. The samples (Z0-Z7) were grown on 7059 Corning glass substrates with a fixed oxygen partial pressure of 1.5×10^{-5} Torr in the gas mixture. It has been shown that nitrogen acts as a catalyst for the incorporation of oxygen [1, 2], so the partial pressure of nitrogen was varied in the range from 4.0×10^{-7} to 5.0×10^{-4} Torr. The thickness of the films was about 150 nm after 3.0 h of deposition.

XRD patterns were obtained by using a D500 SIEMENS diffractometer (CuK α line). The optical absorption spectra were obtained by using a Perkin-Elmer lambda-9 spectrophotometer. Oxygen concentrations were obtained from Auger measurements [2].

RESULTS AND DISCUSSION

In Table 1 are listed the grain size, nitrogen partial

pressure, oxygen concentration, interplanar distances, and the energy bandgap. The oxygen contents in the samples were estimated from the plot of oxygen content (at %) vs nitrogen partial pressure shown in [2].

The XRD patterns for the oxygenated CdTe samples are shown in Fig. 1. The capital C or H after the plane indices indicates that the diffraction line corresponds to

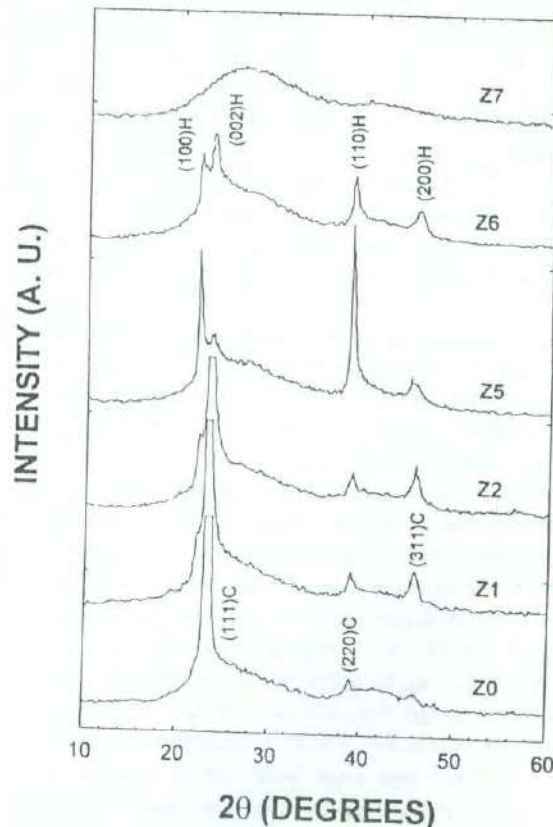


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for the oxygenated CdTe samples: Z0-Z3, and Z6-Z7.

either the cubic or the hexagonal phases, respectively. The XRD trace of sample denoted by Z0 has an intense diffraction peak at about 23.6° which belongs to the diffraction line from the (111)C CdTe planes of the crystalline cubic structure. The (111)C direction is the preferred orientation of the as-grown non-oxygenated sputtered CdTe films. As the oxygen content increases (patterns corresponding to samples Z1 and Z2) the relative intensity of this peak decreases. The two peaks at about 38° and 46° with lower intensities correspond to the (220)C and (311)C planes of the crystalline CdTe cubic phase, respectively. The shoulder located at about 22° in the XRD patterns corresponding to Z1 and Z2 samples, indicates the first stages of the formation of the CdTe hexagonal phase. In the patterns from the Z5 and Z6 samples, diffraction peaks belonging to the CdTe hexagonal phase are clearly observed. The diffraction lines at 21.9 , 23.4 , 38.5 and 45.5° are related with the (100)H, (002)H, (110)H and (200)H planes of the crystalline CdTe hexagonal phase, respectively. The peaks from the (100)H and (110)H planes have the highest diffraction intensities. In the XRD pattern from the Z6 sample all the diffraction lines are identified with the hexagonal phase and their relative intensities correspond to those reported for the powder diffraction. The top pattern corresponding to the Z7 sample with the highest oxygen content, shows no sharp diffraction lines indicating the amorphous nature of the structure of that film. The diffraction amplitude of the broad bands in that pattern overlap contributions from both, the amorphous film and the amorphous glass substrate.

As it is shown in Fig. 2, a shift to larger interplanar

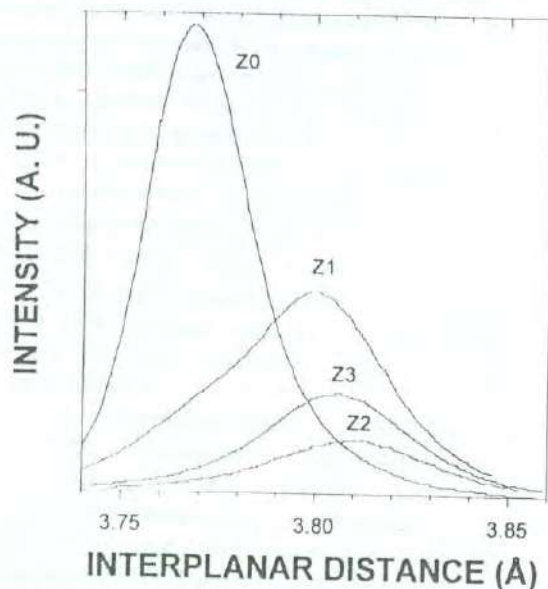


Fig. 2. X-ray diffraction intensity vs interplanar distance for the oxygenated CdTe samples: Z0–Z3.

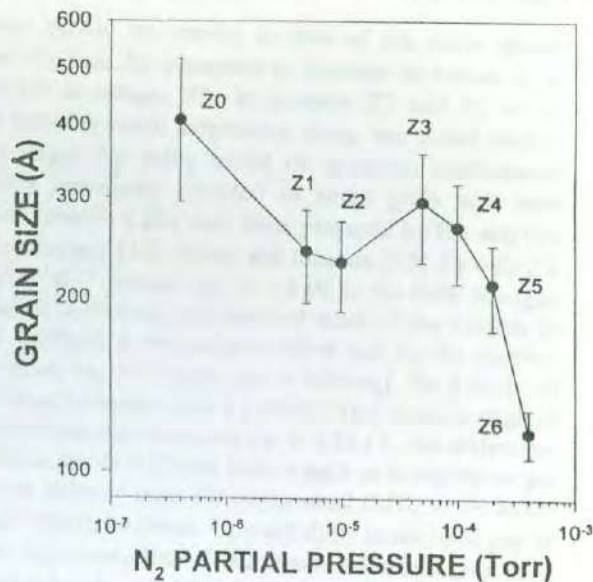


Fig. 3. Behaviour of the grain size of the CdTe crystals of the samples Z0–Z6, as a function of the nitrogen partial pressure used during the film growth.

distances in the (111) direction occurs in the Z0, Z1 and Z2 cubic phase CdTe samples. This lattice expansion is an obvious distortion caused by oxygen incorporation preceding lattice amorphization. The interplanar distances for (111)C and (002)H planes of bulk-CdTe are 3.742 and 3.75 Å, respectively. From Fig. 2 interplanar distances for the (111)C planes up to 3.812 Å are observed, which represents a bond length expansion of about 1.9%. Notice that the interplanar distance of sample Z3 slightly shifts to shorter distances with respect to the Z2 sample, it is interesting that around that oxygen concentration the cubic to hexagonal phase transition becomes evident.

The average grain sizes of the crystallites of each sample were obtained from the width at half peak intensity of the (111)C or (002)H diffraction peaks from the Debye–Scherrer broadening formula [9]. Figure 3 shows the behaviour of the CdTe crystals grain size as a function of the nitrogen partial pressure during the growth. In general the grain size decreases from about 400 Å in the non-intentionally oxygenated sample (Z0) to about 100 Å in samples with about 4 at % of oxygen (Z6). However, there is a slight increase in the average grain size from sample Z2 to Z3 and Z4, this increase coincides with the initial stages of the phase transformation. The error bars in that figure correspond to the standard deviation of the calculated linewidth. Results similar to that have been reported for silicon films where single crystal particles ranging from a few microns to several nanometers have been achieved by control oxygen contamination [10].

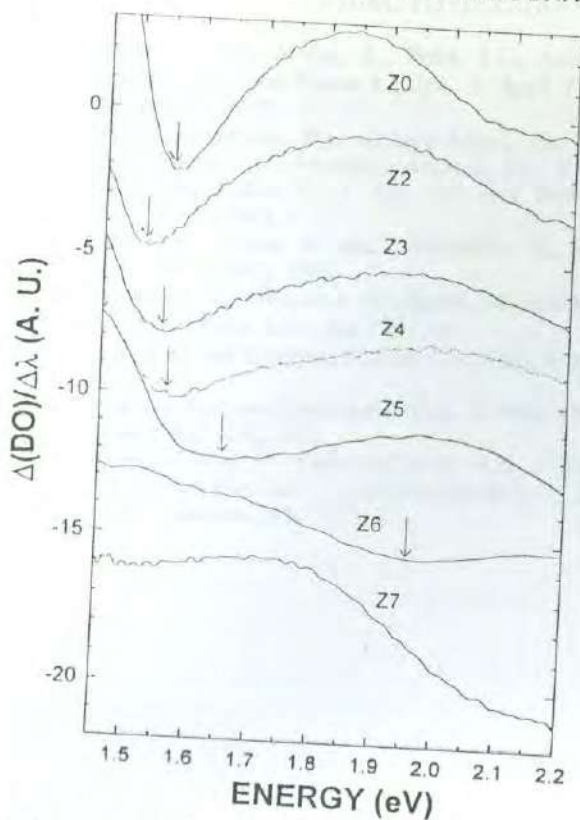


Fig. 4. Plots of the derivative of the optical density with respect to wavelength of the oxygenated CdTe samples: Z0, Z2–Z7.

The energy band gap, E_g of the samples was estimated using the derivative method from the measured optical density in the samples. This method gives an approximate value of E_g , in particular in very thin samples where the increase in the optical density at the absorption edge is not large enough to allow the use of a more precise method. Plots of the derivative of the optical density with respect of the wavelength are shown in Fig. 4 for several samples. The minimum of each curve, marked with an arrow, defines the E_g value. This criterion has been used in previous works [10, 11]. It is observed that the E_g value for the non-oxygenated sample is 1.56 eV, it decreases to about 1.52 eV in the Z2 sample and then gradually increases as the oxygen concentration increases reaching a value of about 1.95 eV for sample Z6.

The observed behaviour in the E_g value can be explained in the following terms: The initial upward shift from sample Z2 to Z5 is probably due to the structural disorder accompanying the phase transformation, similar E_g shifts have been observed in CdS [7, 8]. If this were the only mechanism responsible for the E_g behaviour, one would expect that once the phase transformation is completed the value of E_g in the hexagonal

phase should be similar to that of the cubic phase. Nevertheless, E_g continues to increase to values up to 1.95 eV in sample Z6. In samples Z5 and Z6 where the particles reach nanometric sizes, one could explain this larger E_g value based on quantum confinement effects previously reported in small grain size non-stoichiometric CdTe thin films prepared by the reactive RF technique [12]. Using the formula [13] $E_g = E_{g_b} + \eta^2 \pi^2 \mu^{-1} R^{-2}$, where $E_{g_b} = 1.5$ eV is the bulk bandgap value, $\mu = 0.08 m_0$, the reduced mass of the exciton in bulk CdTe, R is the particle radius and m_0 the electron rest mass ($m_e = 0.01 m_0$, $m_h = 0.04 m_0$), the calculated E_g value for sample Z6 is 1.88 eV. This value is slightly smaller than the measured $E_g = 1.95$ eV, the difference could be due to different factors such as a slightly larger exciton reduced mass for oxygenated CdTe in the hexagonal crystalline phase. Upward shifts in the band gap of other nanocrystalline II–VI semiconductors have been explained in terms of quantum confinement [14].

CONCLUSIONS

The controlled introduction of oxygen during growth of CdTe films by RF reactive sputtering promotes the transformation from the cubic phase, in non-oxygenated films to the metastable hexagonal phase in oxygenated films. The volume fraction of each phase depends on the amount of oxygen incorporated in the film. X-ray diffraction results show that low oxygen contents produce a slight lattice expansion. The increases in the oxygen concentration in the range of 1 to about 4 at % gradually produces the phase transformation. For higher oxygen concentrations the film becomes amorphous. Also due to oxygen incorporation, the size of CdTe single crystals is continuously reduced from about 400 to 100 Å. The reduction of grain size is understood in terms of heterogeneous nucleation induced by the incorporation of oxygen. The estimated optical band gap in non-oxygenated samples is of 1.56 eV, and gradually increases in the samples with oxygen, this is probably related with the structural disorder accompanying the phase transformation, however, for samples having the smallest particle sizes, it is believed that quantum confinement effects may be the main factor responsible for the further increase in the optical band gap.

Acknowledgements—This work was partially supported by CONACyT, FOMES and SUPERA-ANUIES from México.

REFERENCES

1. Espinoza-Beltrán, F.J., Sánchez-Sinencio, F., Selaya-Angel, O., Mendoza-Alvarez, J.G., Alejo-Armenta, C., Vázquez-López, C., Farías, M.H.,

1. Soto, G., Cota-Araiza, L., Peña, J.L., Azamar-Barrios, J.A. and Baños L., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 1991, L1715.
2. Espinoza-Beltrán, F.J., Zelaya-Angel, O., Sánchez-Sinencio, F., Mendoza-Alvarez, J.G., Farías, M.H. and Baños, L., *J. Vac. Sci. and Technol.*, **A11**, 1993, 3062.
3. Ebina, A., Asano, K. and Takahashim, T., *Phys. Rev.*, **B22**, 1980, 1980.
4. Akimoto, K., Okuyama, H., Ikeda, M. and Mori, Y., *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1991, 91.
5. Yu, W.C. and Gielisse, P., *Mat. Res. Bull.*, **6**, 1971, 621.
6. Samara, G.A. and Drickamer, H.G., *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1962, 457.
7. Zelaya-Angel, O., Esparza-García, A.E., Falcony, C., Lozada Morales, R. and Ramírez-Bon, R., *Solid State Commun.*, **94**, 1995, 81.
8. Zelaya-Angel, O., Hernández, L., de Melo, O., Alvarado-Gil, J.J., Lozada Morales, R., Falcony, C., Vargas, H. and Ramírez-Bon, R., *Vacuum*, **46**, 1995, 1083.
9. Warren, B.E., *X-ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading, 1996) p. 253.
10. González-Hernández, J., Tsu, R., Martin, D. and Chao, B.S., *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 1984, 101.
11. Potter, Jr., B.G. and Simmons, J.H., *J. Appl. Phys.*, **68**, 1990, 7315.
12. Ramírez-Bon, R., Espinoza-Beltrán, F.J., Arizpe-Chávez, H., Zelaya-Angel, O. and Sánchez-Sinencio, F., *J. Appl. Phys.*, **77**, 1995, 5461.
13. Efros, A.I. and Efros, L., *Sov. Phys. Semicond.*, **16**, 1982, 772.
14. García, V.M., Nair, M.T.S., Nair, P.K. and Zingaro, R.A., *Semicond. Sci. Technol.*, **10**, 1995, 427.

Confinement effects on CdTe:O sputtered films prepared at high substrate temperature

Humberto Arizpe-Chávez ^{a,c}), Rafael Ramírez-Bon ^a, Francisco J. Espinoza-Beltrán ^{a,b} and O. Zelaya-Ángel ^c

^a) Centro de Investigación en Física, Universidad de Sonora, A. P. 5-88, 83190 Hermosillo Son.

^b) CINVESTAV-IPN, Laboratorio de Investigación de Materiales, Querétaro, Qro.

^c) Departamento de Física, CINVESTAV-IPN, A. P. 14-740, 07000, México, D.F.

^c) Telfax (62) 12-66-49. E-mail harizpe@cajeme.cifus.uson.mx

Abstract

Five CdTe:O thin films with a mean thickness of about 200 nm were grown by a reactive radiofrequency sputtering technique in a controlled N-O-Ar plasma. The substrate temperature was held at 500° C during three hours of deposition for each sample. The oxygen content in the films was controlled by the gradual amount of nitrogen partial pressure. Structural and optical properties of the grown films were obtained from x-ray diffraction patterns and optical absorption spectra respectively. Samples containing oxygen showed typical diffraction peaks associated with cubic and hexagonal crystalline phases as well as a quantum effect for the material with crystal size smaller than the exciton diameter in CdTe.

Introduction

Semiconductor Technology has advanced to the point where it is now possible to create devices incorporating one-dimensional confinement (quantum wells and 2-D structures). Today, submicron production techniques such as MBE and MOCVD are routinely used to fabricate quantum devices with novel characteristics. As semiconductor technology continues to drive the scaling of electronic device dimensions into the ultrasubmicron and nanodimensional regime, many concepts and phenomena related with ultrasmall and ultrafast devices are being the focus of an intensive research.

A principal challenge in the application of quantum-based devices arises from molecular size considerations: many interesting questions are concerning with the seemingly fragile characteristics of nanodevices. Therefore there has recently been an increasing interest in the study of the effects of structural and alloy disordering on nanostructures grown under specific conditions. One of the most studied cases correspond to materials composed of small particles embedded in an insulating matrix. The most important feature associate with those small grains is a quantum size effect, showed as a shift in the excitonic peak of their optical absorption spectra as the size of the nanocrystal decreases. [1]

Usually, nanocrystalline and composite microcrystalline materials have been prepared, among other techniques, by compressing-sintering methods, colloidal techniques, glow discharge, remote plasma en-

hanced chemical vapor deposition, laser ablation, vacuum evaporation and radiofrequency sputtering. [2]

CdTe has a direct band-gap of 1.5 eV at room temperature, and it is a suitable material for electrooptical devices. The structure of CdTe thin films prepared by cathode sputtering in an Ar atmosphere has been mentioned in connection with a photodielectric effect in metal-CdTe-metal structures [3], switching phenomena in amorphous CdTe thin films [4], and high dark conductivity CdTe thin films. [5]

Practical applications of nanocrystalline materials requires an extensive knowledge of their structural, electrical and optical properties. Additionally, control on the size of the microcrystallite has a great importance in device applications, and it is not yet firmly established if it can be modified by using different deposition conditions. [6]

In previous works we reported a method to prepare CdTe nanocrystals with variable sizes from 5 to 35 nm. [7] We also showed that a transition from cubic to an hexagonal phase appears when incorporation of oxygen atoms into the CdTe lattice occurs. [8] This oxygen incorporation into the CdTe lattice sites has no preferential substitution for Cd or Te atoms. As the radius of an oxygen atom is smaller than a Cd or Te atom, substitutional oxygen atoms may shrink the lattice which finally becomes distorted. We showed that the increase of oxygen content results in the amorphization of the CdTe crystalline structure. We also reported that it is possible to obtain polycrystalline thin films composed by a mixture of CdTe and CdTeO₃ crystallites, by thermal annealing of a-CdTe:O films. [9] In all previous cases, we annealed the samples in the range from 50 to 400° C.

In this work we studied the effect of the oxygen incorporation into the non-oxygenated cubic CdTe lattice, when the substrate is maintained at 500°C during the RF deposition.

Structural and optical characterization of the films were performed by using x-ray diffraction and optical absorption measurements. The energy band gap of each sample was obtained from the optical absorption spectrum, using a numerical derivative method.

We found that, also in this case, oxygen atoms are allowed to incorporate into the CdTe lattice producing structural stresses that result in the amorphization of the material.

We observed both cubic and hexagonal phases in all the samples containing oxygen, but we found just a cubic phase in the non-oxygenated one. The average size of the CdTe crystallites was calculated using the Debye-Scherrer formula. We improved the fitting by using two broad gaussian functions in order to distinguish between the halo of the amorphous substrate and the CdTe diffraction peaks. Particle size effects were observed in the optical absorption spectra as a shift of the absorption edge to higher energies.

Experimental

Polycrystalline CdTe thin films were grown by a reactive RF sputtering technique, using a CdTe target (99.999 % purity) in an argon-oxygen-nitrogen atmosphere. The samples named TO, T1C, T1D, T1B and T1A were grown on 7059 Corning glass substrates heated at 500°C during 3 hours of deposition. The nitrogen partial pressure was varied from 4×10^{-7} to 1.3×10^{-4} Torr.

XRD patterns were obtained with a D500 SIEMENS diffractometer (CuK α line). Absorption spectra were obtained with a Perkin Elmer Lambda 9 spectrophotometer. Oxygen concentrations are calculated from Auger measurements. [10]

Results and discussion

In Fig. 1 are shown the XRD patterns for the samples. The oxygen content gradually increases from the T1C sample to the top of the graphic. The capital C or H after the plane indices corresponds to the cubic and the hexagonal phases of a crystalline structure, respectively.

It can be observed a diffraction peak at 23.6° that belongs to the (111)C CdTe. At the bottom curve (TO sample), this is the only visible peak, and corresponds to the preferred orientation of the as-grown non-

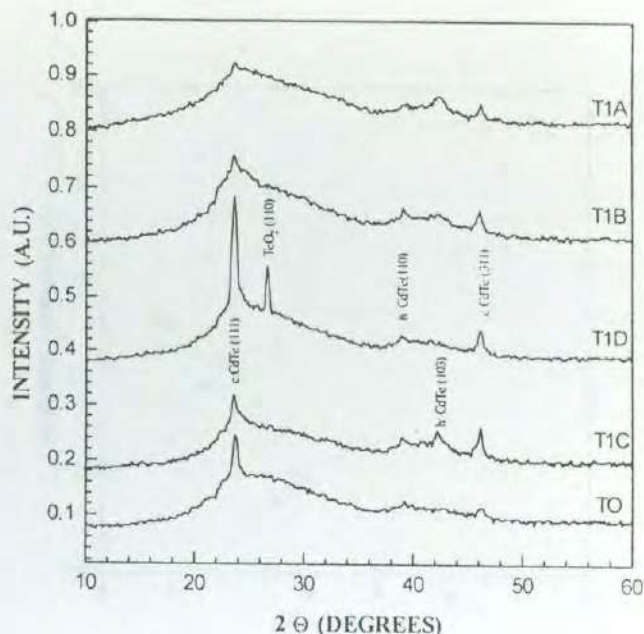


Fig. 1. X-ray diffraction spectra. Oxygen increases from bottom curve to the top.

oxygenated sputtered CdTe films. As the oxygen content increases, three more peaks become clear at 39.2, 42.4 and 46.1°. These peaks are related with the (110)H, (103)H and (311)C diffraction planes of CdTe.

As it can be seen, two major features are shown in the XRD pattern for the T1D sample: a large amount in the relative intensity of the (111)C peak, as compared with the other samples and an additional diffraction peak at 26.65°, which, according to standards of powder diffraction corresponds to TeO₂ in the (110) direction. In addition, the peaks (110)H and (103)H have almost disappeared.

The top pattern corresponding to the T1A sample, with the highest oxygen content, has the lower relative intensity and broader diffraction peaks, as a consequence of its very small grains.

The pattern evolution in Fig. 1, suggests that the increasing of oxygen content leads to the formation of oxides, and finally, to the amorphization of the material.

We show in Fig. 2 the optical absorption of the films. The base line of each plot has been shifted upward in order to appreciate the changes in the optical transitions. As it can be seen, the first optical transition occurs near 1.5 eV, which typically corresponds to the bulk CdTe band gap.

From this graph, we obtained the first derivative in order to accurately evaluate the inflection point. It is shown as a maximum for each pattern in Fig. 3. This point corresponds to the absorption band edge. [11] As compared with TO (the non-oxygenated sample), the obtained band edge values are shifted to higher energy values.

The average grain sizes for the samples were calculated from the width at half peak intensity of the (111)C diffraction

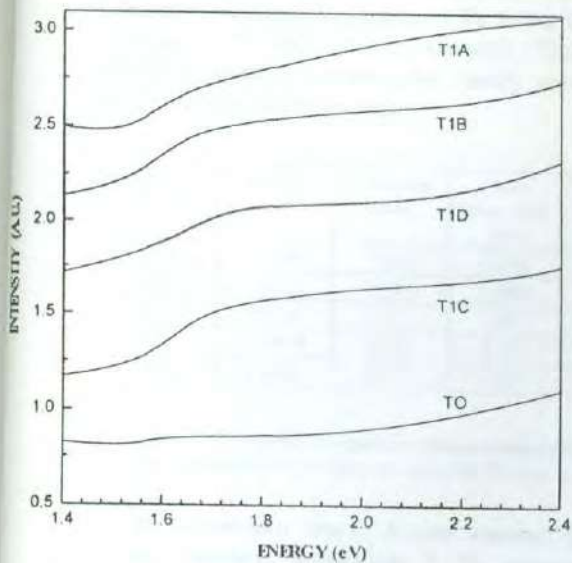


Fig. 1. Optical absorption. Each inflection curve appoints for the first optical transition.

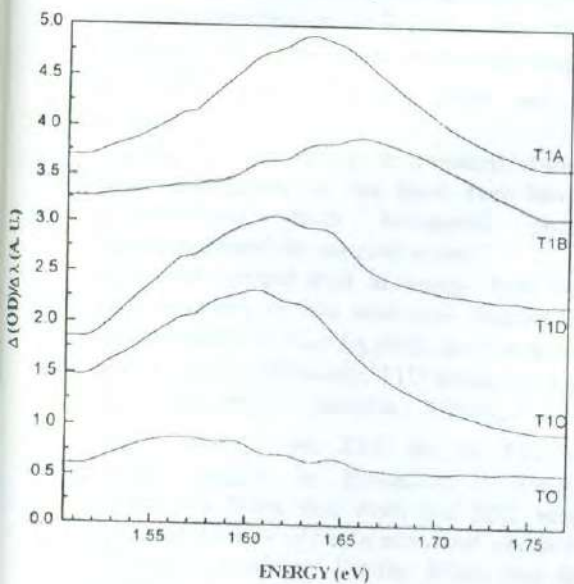


Fig. 3. Derivative of optical absorption. Each maximum corresponds with the absorption band edge

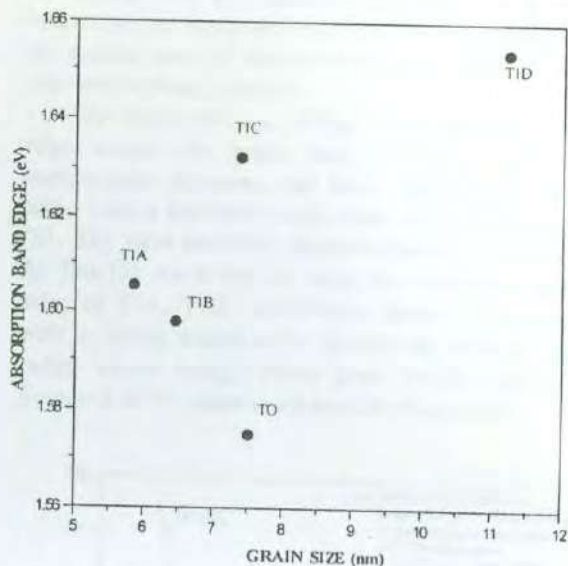


Fig. 4. Crystallite diameter against absorption energy.

sample. We have added an extra column where we have calculated the grain size for each sample, using an expression proposed from a reduced mass model by Efros *et al* [13], in order to contrast these values with our calculations. Although it is an approach calculated for the energy band gap of the cubic CdTe, it would serve us as a reference for comparative purposes.

The mentioned formula is as follows: $E_u = E_{gb} + 1/4 h^2 \mu^{-1} R^{-2}$, where $E_{gb} = 1.5$ eV is the bulk band gap value, $\mu = 0.08 m_0$, the reduced mass of the exciton in bulk CdTe, R is the particle radius, m_0 is the electron rest mass ($m_e = 0.11 m_0$, $m_h = 0.35 m_0$) and E_g is the absorption peak position (Fig. 3). As we can see in Table 1, there is a fairly well agreement between both crystal size values for the T1A sample. It is poor for the T0 and T1B samples, and it becomes worse for the T1D sample. The discrepancies should be, among other factors, due to the slightly larger exciton reduced mass for the hexagonal CdTe crystalline phase. Furthermore, the above theoretical approximation is based on the assumption of pure crystalline material, thus, this comparison could help us to shed light on the theoretical models.

From this Table, we can observe a slight expansion of the interplanar distance (less than 0.015 \AA) from the non-oxygenated sample to the rest of them.

The observed behavior of the energy band gap and particle size, can be explained as follows: oxygen atoms are capable to incorporate interstitially into the CdTe lattice. This causes an structural disorder and a slight expansion of the interplanar distances. According to the diffraction spectra (Fig.1), this interstitial oxygen enhances the formation of hexagonal CdTe phase. Thus, our films are composed by a

peak, using the Dbye-Scherrer broadening formula. The results are shown in Fig. 4. All the calculated values are smaller than 14 nm, the exciton diameter in CdTe [11,12]. Thus, we have nanocrystalline grain sizes and therefore the observed shift of the bandgap to higher values is a quantum effect already reported by the authors for nonstoichiometric CdTe thin films in a previous work. [7]

In Table 1 we listed our principal results for each

mixture of both, cubic and hexagonal CdTe phases. The high reactivity of oxygen to Te atoms leads to the formation of TeO₂ (T1D sample). This bonding produces internal stresses that finally results in the amorphization of the material.

Sample	Energy (eV)	Grain size (nm)	Grain Efros <i>et al</i> (nm)	Interplanar distance Å
TO	1.5749	7.516	6.604	3.7644
T1C	1.6323	7.386	4.968	3.7326
T1D	1.6536	11.2	4.6	3.766
T1B	1.5978	6.46	5.778	3.7277
T1A	1.6053	5.85	5.56	3.7617

Table 1.- Grain size comparison between datapoints and calculated values from the work by Efros *et al*.

In a previous work, it was showed [14], that oxygen contents exceeding 7 % amorphizes the material. Below this limit, in the range of 3-4 % of oxygen contents, hexagonal and cubic crystalline phases are present in the films. In another work [15], it was showed that the structure of the deposited films was also dependent on the substrate temperature during deposition, and films deposited within a range between 200-400^o C had a mixed cubic and hexagonal structure.

We have now a high temperature of the substrate during deposition, so, we have even lower oxygen concentrations when hexagonal phases and amorphization of the material occur.

The initial upward shift in energy from TO to T1D (Fig. 3) is due to this structural disorder and phase transformation. Similar *E_g* shifts have been observed in CdS. [16,17] Additionally, T1D sample is a mixture of CdTe and TeO₂ crystallites. Although this oxide is clearly visible in the XRD for the T1D sample, it probably begins its formation at lower oxygen contents. We think that even the T1C sample is a composed mixture of CdTe and small amounts of oxide insulating crystallites. Similar effect was found and discussed in the work of Potter *et al* [11], and that could explain the large observed crystallite sizes for T1C and T1D in Fig. 4. Similar large CdTe crystallite sizes at larger energy values than expected, have been reported for CdTe oxidizing as TeO₂ [18] Furthermore, the energy shift from an hexagonal phase is larger than the energy shift for a cubic phase. Thus, another possible explanation for the larger than expected values of the energy shift from TO to T1C and T1D samples, could be due to this hexagonal phase as the predominant one in the T1C and T1D films.

For the TO, T1B and T1A samples, the larger *E_g* values can be explained as a quantum size effect, and the confinement of electron-hole pair occurred in the microcrystallites. [19,20]

We finally present, in Fig. 5, the absorption band edge versus the grain size of the samples. For comparative purposes, we have added extra points taken from a previous work where the studied samples (S1, S2), were thermally annealed during 3 hours in an Ar flux.[7] As it can be seen, the observed particle sizes of T1A, T1B and TO are almost in agreement with a fitting based on a theoretical inverse square radius versus energy curve given in the figure, and proposed in the mentioned work by Efros *et al*.

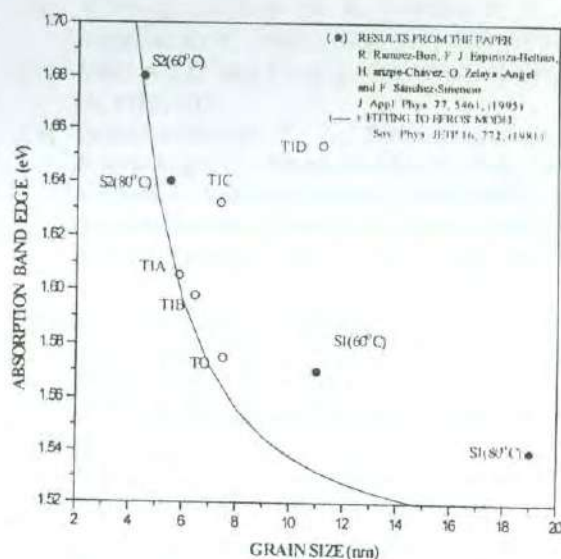


Fig. 5. Grain sizes versus energy of samples T, as compared with samples S from a previous work. The solid line is based on a theoretical approximation described in the inset

The chosen sample S1(60^o C) was a mixture of CdTe and CdTeO₃. Thus, the oxygenated surroundings for this sample are similar to T1C and T1D. That would explain the higher than expected energy for these samples. The grain size for the sample S1(80^oC) is beyond the exciton Bohr radius. That would explain its mismatch with the theoretical curve

The picture arising from this plot is that while the TO, T1A and T1B samples are mostly composed of CdTe crystalline grains, the T1C and T1D samples correspond to materials composed of CdTe grains mixed with oxygen atoms and oxide crystallite grains in a strongly stressed environment

Conclusions

We have studied the structural data obtained from X-ray and optical absorption pattern of five sputtered CdTe thin films grown in a controlled N-O-Ar, when the substrate is held at 500^o C.

Incorporation of oxygen atoms into the CdTe cubic lattice, takes place even when the substrate is maintained at high temperature.

Small amounts of this controlled oxygen incorporation promotes the formation of hexagonal CdTe phase, producing a slight lattice expansion. Also, low oxygen concentrations lead to the formation of Te oxides and the observed energy shift is probably related with this initial structural distortion and phase transformation. Furthermore, the large grain size at large absorption energy could be caused by substitutional incorporation of these Te oxides into lattice sites, as well as the phase transformation.

At larger oxygen concentrations, Te oxides disappear, the CdTe diffraction peaks become broader suggesting that the films are becoming amorphous, and the gap energy shifts to higher energy, revealing a quantum confinement effect due to the smaller particle size.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partially supported by CONACyT from Mexico. Administrative and technical assistance from the University of Sonora is also acknowledged.

REFERENCES

- [1] Y. Wang and N Herron, *Phys. Rev. B* **42**, 7253 (1990).
- [2] E. A. T. Dirani, A. M. de Andrade, and I. Pereyra, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **283**, 585 (1993).
- [3] Kneppo and J. Cervenák, *Solid State Electronics* **15**, 587 (1972).
- [4] S. Luby, J. Cervenák, M. Marcin, and J. Schilder, *Czech. J. Phys.* **B21**, 878 (1971).
- [5] Y kawai, Y. Ema and T Hayashi, *Thin Solid Films* **147** 75, (1987).
- [6] G. Lucovsky, C. Wang, M. J. Williams, Y. L. Chen, and D. M. Maher, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **283**, 443 (1993)..
- [7] R. Ramírez-Bon, F.J. Espinoza-Beltrán, H. Arizpe-Chávez, O. Zelaya-Angel and F. Sánchez-Sinencio. *J. Of Appl. Phys.* **77** (10), 15 May 1995.
- [8] H. Arizpe-Chávez, F. J. Espinoza-Beltrán, R. Ramírez-Bon, O. Zelaya-Ángel and J. González Hernández, *Solid State Comm.*, vol **101**, no. 1 pp. 39-43 (1997)
- [9] H. Arizpe-Chávez, R. Ramírez-Bon, F. J. Espinoza-Beltrán, O. Zelaya-Angel, J. González-Hernández and L. Baños. *Surfaces, Vacuum and their Applications. Conf. Proc.* **378**, I. Hernández-Calderón and R. Asomoza (editors). AIP New York, 1996, pp 203-209.
- [10] Espinoza-Beltrán F. J., Zelaya-Angel O, Sánchez Sinencio F, Mendoza-Álvarez J.G., Farías M.H. and Baños L. *J. Vac. Sci. and Techol.* **A11**, 1993, 3062.
- [11] Potter Jr. B. G. and Simmons J. H., *J. Appl. Phys.*, **68**, 1990, 7315
- [12] Chiu-Liu L., Kim M. J., Rishbud S. H. and Carpenter R. W. *Philos. Mag.* **B 3**, 769 (1991).
- [13] Efros A.I. L. and Efros L. *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 1982, 772.
- [14] Espinoza-Beltrán F. J., Sánchez-Sinencio F., Zelaya-Angel O, Mendoza-Álvarez J.G., Alejo-Armenta C., Vazquez-López-C. Farías M.H., Soto G., Cota-Araiza L., Peña J. L., Azamar-Barrios J. A. and Baños L. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1991, L1715.
- [15] D. Valentovic, J. Cervenák, S. Luby, M. L. Aldea and T. Botila, *Phys Stat. Sol. (a)* **56**, 341 (1979).
- [16] Zelaya-Angel O., Esparza-García A. E., Falcony C., Lozada Morales R: and Ramírez-Bon R. *Solid State Comm.* **94**, 1995, 81.
- [17] Zelaya-Angel O., Hernández L., De-Melo O., Alvarado-Gil J. J., Lozada-Morales R., Falconi C., Vargas H., and Ramírez-Bon R., *Vacuum*, **46**, 1995, 1083.
- [18] A. Ebina, K. Asano, Y. Suda, and T. Takahaski, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 1074 (1980).
- [19] Y. Kayanuma, *Solid State Comm*, Vol **59**, No. 6 pp. 405-408, 1986
- [20] S. Nomura, and T. K. Kobayashi, *Solid State Comm.* **73**, 425 (1990).
- [21] S. Ohtsuka, T. Koyama, K. Tsunetomo, H. Nagata and S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **61** (25), 21 December 1992.



UNIVERSIDAD DE SONORA

Centro de Investigación en Física

Apdo. Postal 5-88 C.P. 83190 Hermosillo, Sonora, México.

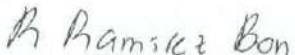
Tel. (62) 59 21 56 Fax (62) 12 66 49

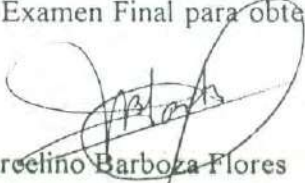
ER DE MIS HIJOS
MI GRANDEZA


En la Ciudad de Hermosillo, Sonora, México, siendo las 16:00 horas del día ocho del mes de enero del año de mil novecientos noventa y nueve, se reunieron en el Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, los señores: Doctor Rafael Ramírez Bon, Doctor Marcelino Barboza Flores, Doctor Francisco J. Espinoza Beltrán; y como Sinodales Invitados por el Centro, el Doctor Salvador Cruz Jiménez, Doctor Hugo R. Navarro Contreras y Doctor Orlando Zelaya Angel, a fin de efectuar el examen oral de la tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Física) sustentó el M.C. Humberto Arizpe Chávez.


El título de la tesis es: "Fabricación y caracterización de nanoestructuras de CdTe:O", que fue desarrollada bajo la dirección de los Doctores Rafael Ramírez Bon y Francisco J. Espinoza Beltrán.

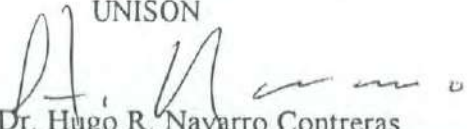
Con fundamento en los resultados de este examen, el Jurado dictaminó que el señor Humberto Arizpe Chávez aprobó el Examen Final para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Física).

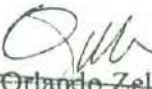

Dr. Rafael Ramírez Bon
Centro de Investigación en Física
UNISON


Dr. Marcelino Barboza Flores
Centro de Investigación en Física
UNISON

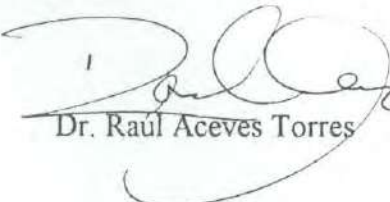

Dr. Francisco J. Espinoza Beltrán
Centro de Investigación en Física
UNISON

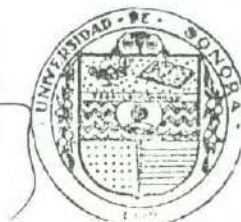

Dr. Salvador Cruz Jiménez
Departamento de Física
UAM-Iztapalapa


Dr. Hugo R. Navarro Contreras
Instituto de Investigación en Comunicación
Optica, UASLP


Dr. Orlando Zelaya Angel
Departamento de Física
CINVESTAV-IPN

El Coordinador del Posgrado en Física certifica que las firmas que anteceden son auténticas.


Dr. Raúl Aceves Torres



smlg.

EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA
Centro de Investigación
en Física
Universidad de Sonora