

# Influencia del tratamiento térmico y de la estequiometría sobre la fotoluminiscencia del selenuro de cadmio\*

G. Rojas Olmedo\*\*, R. Silva González y J.M. Gracia-Jiménez  
Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", Universidad Autónoma de Puebla  
Apartado postal J-48, 72570 Puebla, Pue. México

(Recibido el 31 de mayo de 1990; aceptado el 5 de febrero de 1991)

**Resumen.** Se reporta aquí el estudio de películas de selenuro de cadmio crecidas por la técnica de deposición en baño químico. La fotoluminiscencia de estas películas se ve afectada por la estequiometría y un tratamiento térmico posterior a la deposición. Para tratamiento térmico de 1 h o mayor se observan varias líneas de emisión en la región de 1.640 a 1.778 eV. En películas sin tratamiento no se observa emisión en esta región. En general el tratamiento genera diferentes niveles de energía para películas con diferente estequiometría. Las líneas con mayor posición energética se generan en la película con una relación estequiométrica muy cercana a la ideal. Estas líneas se asocian a impurezas residuales o bien a la generación de nuevos niveles que causa la evaporación de selenio.

**PACS:** 71.55.Eq; 78.55.Cr

## 1. Introducción

Los semiconductores II-VI son materiales que tienen una gran importancia en la tecnología actual debido a sus aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. Estos materiales pueden obtenerse en forma de películas delgadas usando técnicas como la evaporación, la pulverización catódica, la pirólisis o la deposición en baño químico (DBQ). De estos métodos, la DBQ presenta algunas ventajas pues su implementación es relativamente simple: no requiere de atmósfera especial; la temperatura de deposición es baja; y es posible obtener grandes áreas de película. De entre los semiconductores II-VI, el selenuro de cadmio (CdSe) presenta una energía prohibida (1.74 eV a temperatura ambiente) que lo hace interesante como material base para celdas solares o dispositivos optoelectrónicos. El método de crecimiento y un tratamiento térmico posterior a la deposición tienen una fuerte influencia sobre las propiedades fotoconductoras [1], fotoluminiscentes [2] y de absorción óptica [3] del CdSe. En este trabajo se estudia la influencia del tratamiento térmico y de la estequiometría sobre la fotoluminiscencia de películas de CdSe crecidas por DBQ.

---

\*Trabajo apoyado parcialmente por CONACyT y SEP (DGICSA).

\*\*Becario CONACyT.

Muestra	Molaridad ( $\times 10^{-2}$ )				Estequiometría
	CdCl <sub>2</sub> (3 ml)	CSe(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (2 ml)	NaOH (1 ml)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (3 ml)	Cd:Se
I	1.00	1.00	54	50	1.000:0.974
II	0.38	1.00	10	50	0.983:1.000
III	1.00	0.80	10	50	0.952:1.000

TABLA I. Molaridad y volumen de las soluciones usadas para el crecimiento de las películas de CdSe, así como la estequiometría resultante.

## 2. Experimento

Las películas de CdSe se crecieron por la técnica DBQ siguiendo la secuencia propuesta por Kainthla *et al.* [4]. Sucintamente, el crecimiento consiste en la formación de CdSe mediante la descomposición de selenourea [CSe(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] en una solución alcalina de las sales del catión correspondiente. Este proceso involucra una reacción química lenta controlable a través del ajuste del pH y de la temperatura de la solución de crecimiento, manteniéndose así constante la estequiometría. La solución final de trabajo se prepara mezclando cloruro de cadmio (CdCl<sub>2</sub>), hidróxido de sodio (NaOH), nitrato de amonio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) y selenourea, previamente disueltos en agua desionizada. Se crecieron tres películas con diferentes concentraciones y volúmenes para las soluciones utilizadas (Tabla I), y se usaron como sustrato portaobjetos de vidrio Pyres. La temperatura de crecimiento fue de 80 °C. Cada película se dividió en 7 partes iguales de las cuales 6 se trataron térmicamente a 380 °C en aire para tiempos de 1 a 6 h, respectivamente.

Las películas no tratadas térmicamente se sometieron a un análisis de rayos X, microscopía de barrido (SEM) y microprueba (XES). Sobre todas las películas se realizó un estudio de la fotoluminiscencia a baja temperatura (10 K), y se tomaron como variables la estequiometría, la duración del tratamiento térmico y la intensidad de excitación. Los espectros se obtuvieron colocando la muestra en un refrigerador criogénico (Air Products) y se excitó con la línea 488 nm de un laser de argón (Spectra Physics). El espectro se barrió con un monocromador Zeiss (SPM-2) con una resolución de 0.002 eV, y se detectó con un fotomultiplicador de GaAs; la información se procesó por la técnica de Lock-in y se registró en una graficadora X-Y.

## 3. Resultados

La Fig. 1 presenta el difractograma de rayos X de las tres películas con diferentes condiciones de crecimiento y sin tratamiento térmico. Como se puede observar, todas las películas presentan un crecimiento hexagonal con el eje *c* orientado perpendicularmente al sustrato.

La microfotografía (Fig. 2) muestra un intervalo de tamaños de grano de 1 a 3  $\mu\text{m}$ , y en ella se observa el crecimiento en forma de coliflor ya reportado anterior-

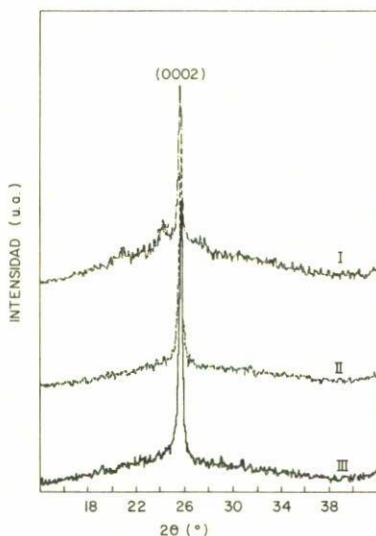


FIGURA 1. Espectros de difracción de rayos X de las películas de CdSe mostrando el crecimiento preferencial en la dirección (0002) perpendicular al sustrato.

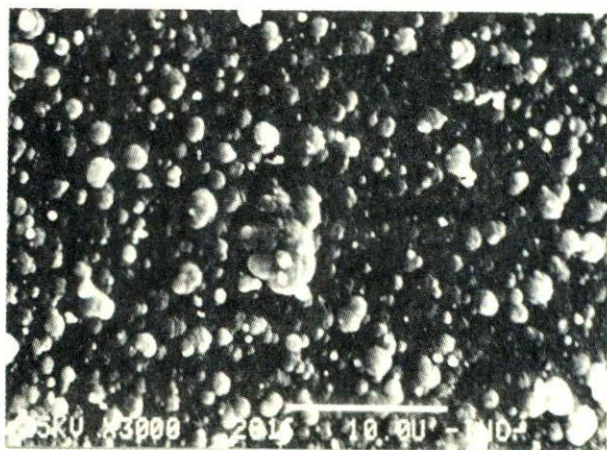


FIGURA 2. Vista al microscopio electrónico de barrido de la superficie de las películas de CdSe observándose claramente el crecimiento en forma de coliflor.

mente por Silberstein *et al.* [5]. La fotografía que aquí se presenta es representativa de todas las muestras ya que no se observaron cambios apreciables en la topografía.

En la Tabla I se exhiben los resultados de la composición química de las muestras estudiadas observándose que la relación de Cd:Se es más cercana a la ideal en la película II, y se desvía en mayor grado para las películas I y III.



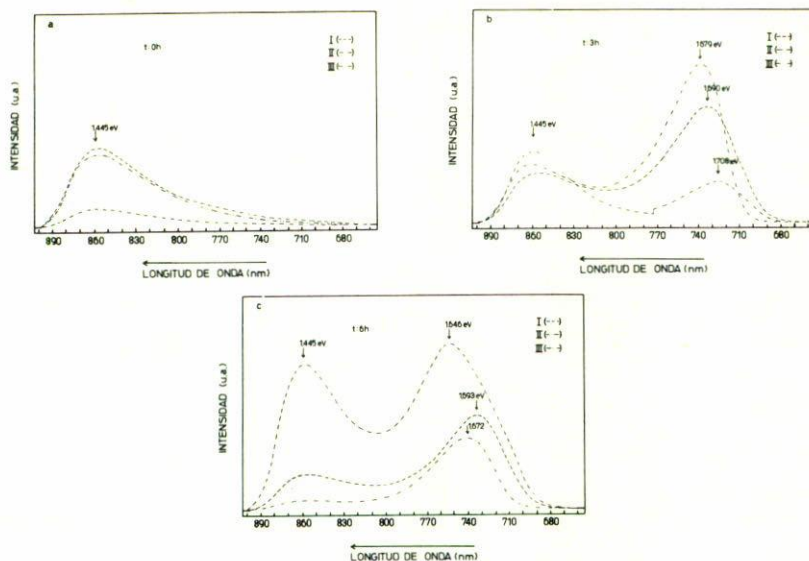


FIGURA 3. Comparación de los espectros de fotoluminiscencia de las películas I, II y III de CdSe. a) 0 h, b) 3 h y c) 6 h.

Todos los tratamientos térmicos aplicados generan nuevas líneas de emisión en la región de alta energía en todas las películas. Para las películas sin tratamiento (Fig. 3a) los espectros son muy semejantes, se observa una línea en la posición 1.445 eV y una gran cola que se extiende hacia alta energía. En la Fig. 3b se presentan los espectros para 3 h de tratamiento observándose las líneas generadas en la región de alta energía. La posición energética de estas líneas se ubica en 1.690, 1.708 y 1.679 eV para las películas I, II y III, respectivamente. Algo semejante ocurre para los espectros de emisión con 6 horas de tratamiento (Fig. 3c), nótese que en este caso la posición energética cambia a 1.693, 1.646 y 1.672 eV, respectivamente. Es importante señalar el hecho de que en la línea de alta energía de la muestra II existen dos hombros que se ubican en la región donde aparecen las líneas de las muestras I y III. También se observa en la Fig. 3 que la línea localizada alrededor de 1.445 eV varía ligeramente tanto en su anchura media de energía como en su posición energética debido al efecto del tratamiento térmico.

Las líneas que aparecen como consecuencia del tratamiento térmico, presentan una gran variedad en su posición energética e intensidad de pico. Por lo tanto, se realizó un estudio de dichos parámetros en función de la intensidad de excitación, para determinar si estas líneas están aisladas o son el resultado de la superposición de dos o más de ellas.

En la Fig. 4 se muestra la evolución de la posición energética de las líneas de alta y baja energía en función de la intensidad de excitación para las películas I, II y III tratadas térmicamente durante 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 h. Al incrementar la intensidad de excitación se puede observar lo siguiente: para la película I la mayoría de los picos presentan un corrimiento hacia baja energía en mayor o menor grado

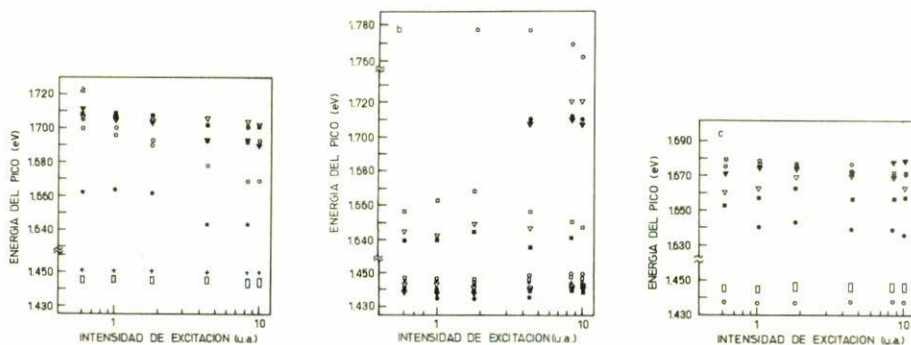


FIGURA 4. Posición energética para las líneas de emisión en función de la intensidad de excitación y para tratamientos térmicos de 0 (+), 1 (●), 2 (○), 3 (▼), 4 (▽), 5 (■) y 6 h (□). a) película I, b) película II y c) película III. En la región de baja energía para las películas I y III la posición de las líneas para diferentes tratamientos se ubica dentro del rectángulo.

Tratamiento Térmico (h)	Posición Energética (eV)		
	I	II	III
1	1.663, 1.644	1.710	1.640
2	1.705, 1.669	1.778, 1.763	1.676, 1.669
3	1.710, 1.691	1.710	1.679, 1.675
4	1.705	1.645, 1.721	1.661, 1.669
5	1.707, 1.701	~ 1.640	~ 1.663, 1.656 ~
6	1.700, 1.693	~ 1.655, 1.646 ~	1.679, 1.672

TABLA II. Posición energética de los picos para los niveles generados en las diferentes películas de CdSe según la duración del tratamiento térmico.

(Fig. 4a). En la película II tratada a 4 h (Fig. 4b) existe un pico cuyo corrimiento, a diferencia de las anteriores, es hacia alta energía. La característica más importante de la película III es el hecho de que ningún pico tiene una posición energética superior a 1.680 meV (Fig. 4c). Además, se puede observar en la Fig. 4 que la línea de baja energía (1.445 eV) está presente con y sin tratamiento, y su posición energética no cambia al incrementar la intensidad de excitación.

La Tabla II resume la posición energética de los diferentes picos observados a alta energía considerando el tiempo de tratamiento térmico y los valores extremos de la intensidad de excitación para cada película.

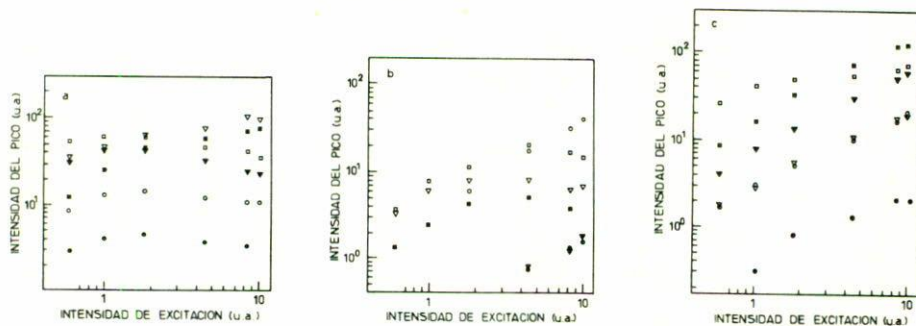


FIGURA 5. Intensidad del pico para las líneas de alta energía como función de la intensidad de excitación y tratamientos térmicos de 0 (+), 1 (•), 2 (◦), 3 (▼), 4 (▽), 5 (■) y 6 h (□). a) película I, b) película II y c) película III.

En la Fig. 5 se presenta el comportamiento de intensidad de las líneas ubicadas a alta energía en función de la intensidad de excitación para películas con y sin tratamiento térmico. Para la película I se observa que las líneas de alta energía se comportan de un modo semejante y no existe variación importante para la intensidad del pico dentro del intervalo de excitación utilizado (Fig. 5a). Un efecto similar se aprecia en la película II (Fig. 5b), y éste es más notable para tratamientos de 4 y 6 h. Para la película III (Fig. 5c) los picos de alta energía tienden a saturarse al incrementar la excitación.

La Fig. 6 exhibe el comportamiento de la intensidad de las líneas ubicadas en la región de baja energía en función de la intensidad de excitación para películas con y sin tratamiento térmico. Todas las líneas presentan saturación al incrementar la intensidad de excitación y un ligero aumento en su intensidad producido por el tratamiento.

En la Fig. 7 se comparan dos espectros a diferente intensidad de excitación para las películas I y II tratadas durante 1 y 4 h, respectivamente. Para la película I (Fig. 7a) se observan dos picos en la región de alta energía, el correspondiente a alta excitación tiene una energía inferior a la del pico a baja excitación. Además, para el espectro a alta excitación se nota un hombro a energía aún mayor que los picos anteriores. Para la película II (Fig. 7b) y en la región de alta energía aparecen también dos picos, pero a diferencia de la situación que muestra la Fig. 7a el pico de mayor energía domina para alta excitación.



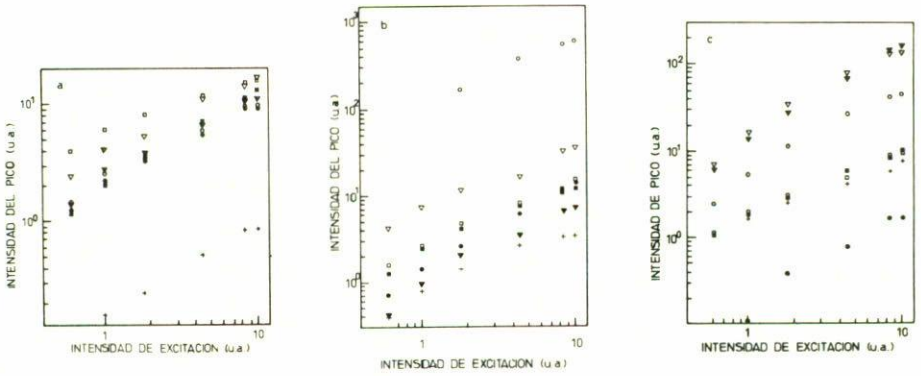


FIGURA 6. Intensidad del pico para las líneas de baja energía como función de la intensidad de excitación y tratamientos térmicos de 0 (+), 1 (●), 2 (○), 3 (▼), 4 (▽), 5 (■) y 6 h (□). a) película I, b) película II y c) película III.

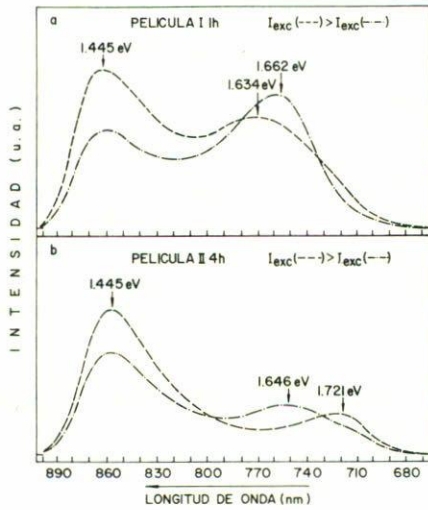


FIGURA 7. Espectros de emisión a alta y baja excitación de las películas I y II tratadas térmicamente a 1 y a 4 h, respectivamente.

#### 4. Discusión y conclusiones

El tratamiento térmico produce líneas cuyo comportamiento es tal que al incrementar la intensidad de excitación se presenta un corrimiento en su posición energética hacia baja energía. Este comportamiento es más notable para la muestra I (Fig. 4a). Además, se observa un comportamiento extraño en la intensidad relativa de las líneas de emisión (Fig. 5). Este comportamiento se puede explicar considerando la Fig. 7a en donde se observa lo siguiente: la línea de alta energía es dominante a baja intensidad de excitación, y se satura al incrementar la excitación dejando así que la línea de baja energía se manifieste. Luego entonces, el comportamiento anormal que presentan varias líneas se puede explicar como la superposición de dos o más líneas compitiendo entre sí: para alta intensidad de excitación domina la línea de baja energía y viceversa; a excitación intermedia se observa la superposición.

En el espectro de la película II y para un tratamiento térmico de 4 h (Fig. 4b) se observa una línea que se desplaza 76 meV hacia alta energía cuando se incrementa la excitación. Este desplazamiento hacia alta energía es típico de una transición radiativa entre pares donador aceptor (PDA) [6]. Sin embargo, la variación de energía que aquí se observa es extremadamente grande para corresponder a una PDA. La explicación de este comportamiento se ilustra en la Fig. 7b en la cual se nota claramente la competencia de dos líneas, sólo que a diferencia de la situación mostrada en la Fig. 7a, la línea de mayor energía es dominante a alta excitación y la de menor a baja excitación. Además, en el espectro de baja excitación se nota un hombro que corresponde a la línea de alta energía.

La diferencia estequiométrica que presentan las películas (Tabla I) tiene una influencia clara sobre el tipo de niveles energéticos que se generan al tratarlas térmicamente, pues en general las líneas de emisión difieren para película y tratamiento (Tabla II). Así, se puede observar que las líneas ubicadas en 1.778 (2 h) y 1.721 eV (4 h) sólo se presentan en la película II, la cual tiene la relación estequiométrica más cercana a la ideal. Para la película I, que tiene mayor desviación estequiométrica que II, se manifiestan las líneas ubicadas en 1.700 (5 y 6 h) y 1.691 eV (3 y 6 h). Además, la línea en 1.679 eV (3 y 6 h) sólo se presenta en la película III que tiene mayor desviación estequiométrica que la II y la I. El resto de las líneas señaladas en la Tabla II no son exclusivas de una sola película; sin embargo, es importante señalar que la línea en 1.710 eV (3 h) aparece simultáneamente en las películas I y II, mientras que para I y III se observa la línea 1.669 eV (2 h). Este hecho muestra con claridad la posición intermedia que ocupa la película I en la relación estequiométrica y afirma la importancia de la relación Cd:Se en la fotoluminiscencia.

A continuación se describe el probable mecanismo de recombinación radiativa y la impureza involucrada para algunas líneas de emisión: la línea con mayor posición energética (1.778 eV) ha sido observada por Tenne *et al.* [6] al estudiar la fotoluminiscencia en monocristales de CdSe atacados químicamente, y los resultados sugirieron la presencia de una impureza de tipo alcalino como el sodio (Na) o el litio (Li). En nuestro material no se tiene al Li como impureza; no obstante, es posible que exista el Na pues las soluciones de crecimiento contienen este elemento,



y por lo tanto, debe existir la posibilidad de que éste se manifieste en la emisión. Sin embargo, la presencia de Na no fue detectada mediante el análisis XES en la película II, por consiguiente la identificación de la línea 1.778 eV está a discusión.

La línea ubicada en 1.710 eV ha sido observada en películas de CdSe electrodepositadas [5]. En tal trabajo esta línea surge debido al tratamiento térmico al que se sujeta la película  $-750\text{ }^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de argón—, y se identifica como una transición PDA. El origen de estos niveles no ha sido determinado; no obstante, considerando los resultados aquí reportados se puede suponer que esta línea está relacionada con la diferencia estequiométrica que presentan las películas, ya que estos niveles se manifiestan claramente sólo en las películas con mayor cantidad de Cd (I y II).

Jäger *et al.* [7] al estudiar la fotoluminiscencia de películas policristalinas de CdSe crecidas por evaporación y atacadas químicamente, observan una línea ubicada en 1.700 eV cuyo origen proponen como debido a la presencia de Cl o de vacancias de Se ( $V_{\text{Se}}$ ). Considerando el método de crecimiento y la temperatura de tratamiento aplicados en este trabajo, existe la posibilidad de que en las películas se encuentren presentes los niveles de Cl y  $V_{\text{Se}}$ , ya que el Cl forma parte de la mezcla de crecimiento y la temperatura utilizada ( $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) es lo suficientemente alta para evaporar Se y producir así, vacancias del mismo [8]. Esto explicaría la existencia de la línea 1700 eV en la película I. Además, es notable que esta línea no se observa en las películas II y III las cuales tienen una mayor cantidad de Se y por lo tanto un menor número de  $V_{\text{Se}}$ . Sin embargo, el análisis XES detectó en la película I la presencia de Cl (1%). Por lo tanto, se considera que esta línea de emisión se debe a la presencia de la impureza detectada.

El comportamiento que presenta la línea 1.445 eV es clásico de una transición radiativa en la cual está involucrada una de las bandas (conducción o valencia) y un nivel de impurezas (aceptor o donador). Para este tipo de transiciones la intensidad asociada al pico de la línea aumenta suavemente hasta saturarse —debido al número finito de impurezas— cuando se incrementa la intensidad de excitación, y la posición energética del pico no cambia con la excitación [9]. Este comportamiento se observa claramente en las Figs. 4 y 6. La posibilidad de que esta línea sea la superposición de dos o más de ellas está descartada ya que no se observan hombros ni un comportamiento anómalo. En la literatura existen trabajos [10,11] que reportan una línea semejante ubicada alrededor de 1.44 eV a la temperatura de 77 K. Esta línea ha sido identificada como la transición de un electrón desde la banda de conducción a un nivel aceptor, pero la impureza asociada al nivel aceptor no ha sido determinada. Debido al incremento de la banda de energía prohibida al cambiar la temperatura de 77 a 10 K [12], la posición energética de la línea 1.44 eV debe aumentar alrededor de 0.009 eV desplazándose así a 1.449 eV [9]. Entonces, considerando esto y el comportamiento que presenta la línea 1.445 eV se puede decir que, dentro de la resolución experimental, se trata de la misma línea.

En la literatura relacionada con películas de CdSe no se han encontrado trabajos en donde se reporten las líneas restantes. Sin embargo, considerando que la mayoría de estas líneas se presentan en la muestra con menor cantidad de Cd (exceso de Se), se podría pensar que muy probablemente las vacancias de Cd (o el exceso de Se)

generan nuevos niveles al acoplarse con las impurezas residuales, tal y como ocurre en el acoplamiento de una vacancia de Cd y un átomo de Cl [13]. Para determinar el origen de estas líneas es necesario estudiar con más detalle la evolución de los espectros aquí reportados. Estudios de la fotoconductividad, fotoluminiscencia y absorción en función de la temperatura y con mayor resolución están en desarrollo.

### Agradecimientos

Agradecemos al Dr. G. Martínez Montes las sugerencias relacionadas con este trabajo, y al Instituto Nacional de Cardiología por las facilidades proporcionadas para realizar el análisis superficial.

### Referencias

1. R.H. Bube and L.A. Barton, *J. of Chem. Phys.* **29** (1958) 128.
2. J.M. Gracia-Jiménez, J. Olvera, R. Silva González and G. Martínez Montes, *J. Appl. Phys.* enviado.
3. A.L. Robinson and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 5280.
4. R.C. Kainthla, D.H. Pandya and K.L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 277.
5. R.P. Silberstein and M. Tonkiewicz, *J. Appl. Phys.* **53** (1983) 5428.
6. R. Tenne, H. Marriette, C. Levy-Clement and R. Jäger-Waldau, *J. of Cryst. Growth.* **86** (1988) 826.
7. R. Jäger-Waldau, N. Stucheli, M. Braun, M. Lux Steiner, and E. Bucher, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 2601.
8. T.H. Bandyopadhyay and R.S. Chaudhuri, *Phys. Stat. Sol.* **A86** (1984) 827.
9. J.R. Flores Villa, J.M. Gracia-Jiménez, G. Martínez Montes y E. Vigil, *Rev. Mex. Fís.* **36** (1990) 560.
10. S.S. Yee, G. Macomber and Y.S. Park, *J. Lum.* **1,2** (1970) 898.
11. I.B. Ermolovich and E.L. Shtrum, *Thin Solid Films* **22** (1974) 157.
12. Y.S. Park, and D.C. Reynolds, *Phys. Rev.* **32** (1963) 2450.
13. A. Kozanecki and H. Rzewuski, *Phys. Stat. Sol.* **A56** (1984) 263.

**Abstract.** The study of cadmium selenide films grown by the chemical bath deposition technique is here reported. The stoichiometry and thermal annealing after deposition are seen to affect the photoluminescence of these films. Several emission lines in the region of 1.640 to 1.778 eV have been observed for thermal annealings of 1 h or longer. Not one emission was observed in this region for films not thermally annealed. In general, thermal annealing produces different energy levels for films with different stoichiometry. The lines with higher energetic position are generated in the film with stoichiometry relation close to ideal. These lines are associated either to residual impurities or else to the generation of new levels on account of the evaporation of selenium.