

Caracterización de CdSe no estequiométrico crecido por el método GREG*

J.M. GRACIA-JIMÉNEZ, J. OLVERA-HERNÁNDEZ,
R. SILVA-GONZÁLEZ Y G. MARTÍNEZ MONTES
Instituto de Física, "Luis Rivera Terrazas"
Universidad Autónoma de Puebla
Apartado postal J-48, 72570 Puebla, Pue., México

Recibido el 5 de octubre de 1994; aceptado el 31 de mayo de 1995

RESUMEN. En este trabajo se presenta un estudio preliminar de películas de selenuro de cadmio crecidas por primera vez por el método de recristalización por gradiente de temperatura (GREG). Para la caracterización de estas películas se usaron las técnicas de fotoluminiscencia, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microanálisis. Este estudio señala que, a pesar de la desviación estequiométrica, las películas crecidas por la técnica GREG muestran propiedades que son competitivas con aquellas obtenidas por otros métodos.

ABSTRACT. In this work, a preliminary study of cadmium selenide films grown by the gradient recrystallization and growth (GREG) method is presented. Photoluminescence, x ray diffraction, scanning electron microscopy, and microprobe studies were used for their characterization. This preliminary study exhibits that, in spite of the deviation from stoichiometry, the films grown by GREG technique show properties which are competitive to those obtained by other methods.

PACS: 81.20.-n; 61.10.-i; 61.16.Bg

1. INTRODUCCIÓN

En años recientes, se ha puesto mucha atención en la fabricación y el estudio de películas policristalinas semiconductoras del grupo II-VI, pues éstas presentan características que las hacen fuertes candidatos para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. Existen varios métodos para obtener películas delgadas de estos materiales, entre los cuales se encuentran: la evaporación [1], el *sputtering* [2], la deposición por baño químico (CBD) [3] y, más recientemente, el método de crecimiento por recristalización en un gradiente de temperatura (GREG) [4], que es una combinación de los métodos de transporte de vapor en espacio reducido (CSVT) [5] y paredes calientes (HWVT) [6]. Por el método GREG, se han crecido películas delgadas de los semiconductores sulfuro de cadmio (CdS) [7] y telurio de cadmio (CdTe) [8] con propiedades morfológicas, estructurales y fotoluminiscentes de buena calidad.

Dependiendo del tipo de sustrato y de la temperatura de deposición se han obtenido películas homogéneas con grandes tamaños de grano y con una alta direccionalidad en el crecimiento. El selenuro de cadmio (CdSe) es un material del grupo II-VI con energía

*Trabajo parcialmente apoyado por SEP y CONACyT.

de banda prohibida (1.74 eV a temperatura ambiente) ubicada entre las bandas del CdS (2.42 eV) y CdTe (1.45 eV); esto lo convierte en un buen candidato para uso en celdas solares o ventana óptica. En este trabajo se presenta un análisis de películas policristalinas de CdSe, crecidas por primera vez por el método GREG, usando las técnicas de fotoluminiscencia, rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microprueba (EDS).

2. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Las películas de CdSe crecidas por el método GREG, se depositaron sobre sustratos de vidrio pyrex, cuarzo y obleas de silicio (111) usando como material fuente CdSe de alta pureza 99.99% (Balzers-Co). Para todos los sustratos, el crecimiento se realizó en atmósfera de argón a una presión de 0.4 torr y las temperaturas de la fuente y el sustrato fueron de 650 y 450°C, respectivamente. La separación entre la fuente y el sustrato fue de 4 mm y las películas tienen un diámetro de 1 cm. Una vez finalizado el crecimiento se enfrió lentamente al sustrato desde 450°C hasta alcanzar la temperatura ambiental en 6 horas. Los sustratos de vidrio y cuarzo se limpiaron sumergiéndolos en acetona durante 5 min y posteriormente en un chorro de agua desionizada. La oblea de silicio se sometió al siguiente proceso de limpieza: un baño ultrasónico con tricloroetileno (5 min), acetona (5 min) y agua desionizada (3 min). A continuación se colocó el sustrato en una solución caliente (80°C) 1:1:5 de hidróxido y peróxido de amonio, y agua desionizada durante 20 minutos. Acto seguido, la oblea se pasó a una solución caliente (80°C) 1:1:6 de ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno y agua desionizada, donde permaneció 20 minutos. Finalmente se sometió a un baño en cascada con agua desionizada de 14 MΩ.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Rayos X

Los difractogramas de todas las películas (Fig. 1), independientemente del tipo de sustrato, muestran como característica principal un crecimiento preferencialmente hexagonal con el eje *c* orientado perpendicularmente al sustrato. Como es sabido, el CdSe puede presentar crecimiento en forma hexagonal o cúbica, y frecuentemente estas formas se presentan simultáneamente. En los difractogramas de las películas no se observan líneas que se asocien a la fase cúbica. Esto se atribuye a que dicha fase es metaestable, y una transformación parcial de ésta a la forma hexagonal ocurre a temperaturas tan pequeñas como 130°C [9]. Así, como la temperatura del sustrato es en todos los casos de 450°C, se beneficia la fase hexagonal. Siguiendo el criterio de que una pequeña anchura media angular (AMA) y gran intensidad de las líneas de difracción de rayos X son parámetros que determinan la perfección cristalina de los materiales [10-12], se puede decir que la película con mejor calidad cristalina es la depositada sobre silicio, ya que la AMA de la línea más intensa [(0002)] es de 0.19° ($\pm 0.01^\circ$) y le siguen la de vidrio y cuarzo con valores de AMA de 0.20 y 0.30°, respectivamente. Este resultado, también se observó en películas de CdS crecidas por este método sobre sustratos idénticos a los utilizados aquí [7].

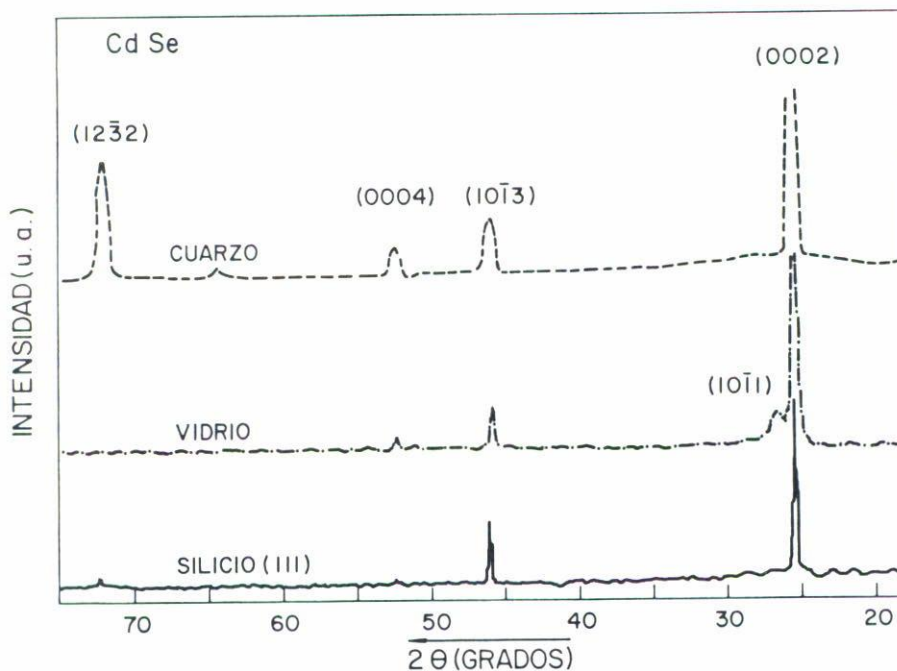


FIGURA 1. Espectros de difracción de rayos X de películas de CdSe, mostrando crecimiento preferencial en la dirección (0002) perpendicular al sustrato.

3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Fig. 2 muestra la morfología de las películas aquí reportadas. En las Figs. 2a, b y c se observa claramente los tamaños de grano y la rugosidad para las películas de CdSe crecidas sobre vidrio, cuarzo y silicio, respectivamente. Nótese que el tamaño de grano se beneficia por el sustrato monocristalino, pues sobre éste se alcanzan valores de hasta $7 \mu\text{m}$, mientras que sobre los sustratos amorfos el grano máximo es de $3 \mu\text{m}$. Este comportamiento también ha sido observado en CdS crecido por la misma técnica [7]. El tamaño de grano beneficia la calidad del material como ventana óptica debido a que reduce los defectos de frontera, los cuales absorben la luz bajo la banda prohibida del material. El tipo de crecimiento es columnar (Fig. 2d) y la forma de la columna es tal que, en algunos granos, la parte superior termina formando una pirámide hexagonal (Fig. 2c). Esta forma de grano refleja el hábito del crecimiento de la estructura determinada por difracción de rayos X, es decir, de la estructura hexagonal. El crecimiento columnar también se ha observado en CdS [7] y CdTe [8] crecidos con la misma técnica. La razón de crecimiento de la película es independiente del sustrato y su magnitud es de $1.0 \mu\text{m}/\text{min}$, la cual es menor a la reportada para CdS ($9\text{--}10 \mu\text{m}/\text{min}$) [7] y CdTe ($2.5\text{--}7.5 \mu\text{m}/\text{min}$) [8].

3.3. Microprueba (EDS)

La composición química de las películas, determinada por la técnica EDS, revela una estequiometría que se desvía fuertemente del caso ideal, obteniéndose porcentajes atómicos de 52.78 ± 1.58 para Cd y 47.22 ± 1.42 para Se en todos los casos. Una desviación tan marcada

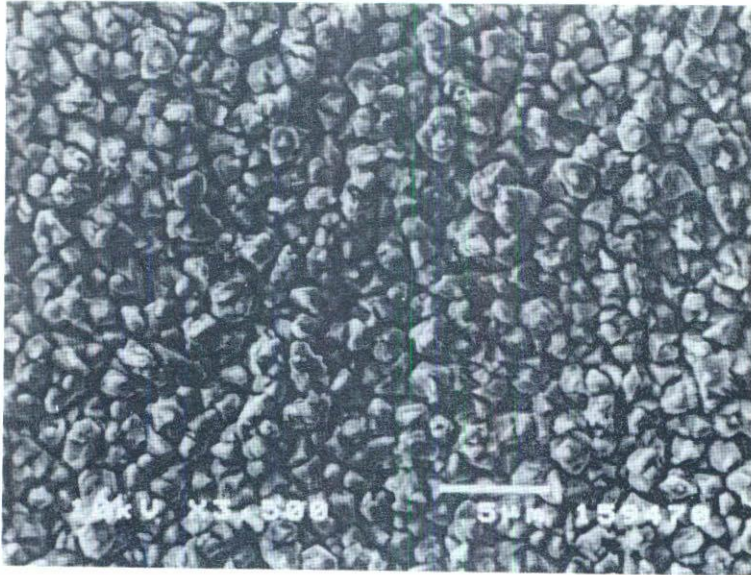


FIGURA 2. (a)

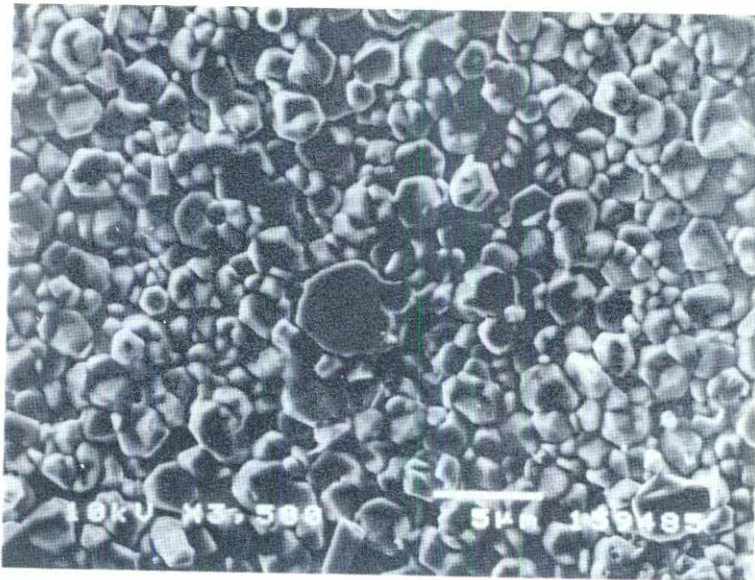


FIGURA 2. (b)

de la estequiometría no se observó para el caso de películas de CdS crecidas por la técnica GREG [7]. El exceso en el porcentaje de Cd se puede explicar considerando dos procesos. El primero se debe a que materiales compuestos de diferentes elementos presentan un exceso del elemento con mayor punto de ebullición [13]. Entonces como el Cd tiene un punto de ebullición de 765°C y el Se de 684.9°C , el exceso del primer elemento se justifica. El segundo y el más importante es el relativo a que existe disociación del CdSe y abandono

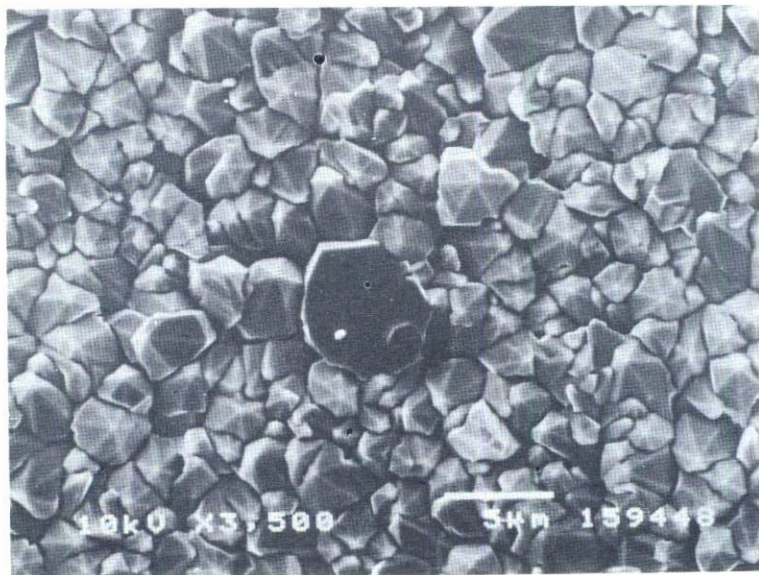


FIGURA 2. (c)

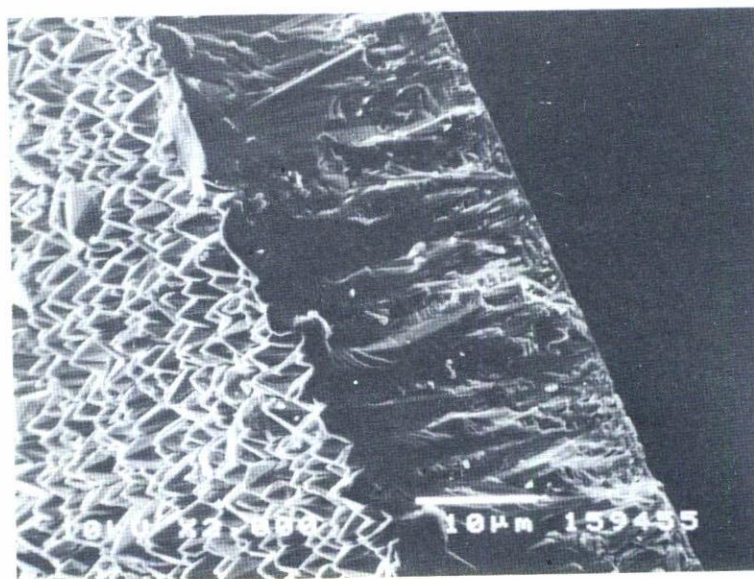


FIGURA 2. (d)

FIGURA 2. Microfotografías de barrido de películas de CdSe. a), b) y c) exhiben la morfología superficial para películas depositadas sobre vidrio, cuarzo y silicio (111), respectivamente; d) muestra el crecimiento columnar característico de la técnica GREG.

de Se del material, si éste se somete a tratamiento térmico [14,15]. Así, cambios en la relación estequiométrica son observados a temperaturas mayores que 300°C [16,17] y, como se ha mencionado anteriormente, la temperatura del sustrato es aproximadamente igual a 450°C. Sólo en la película depositada sobre silicio se observaron impurezas residuales

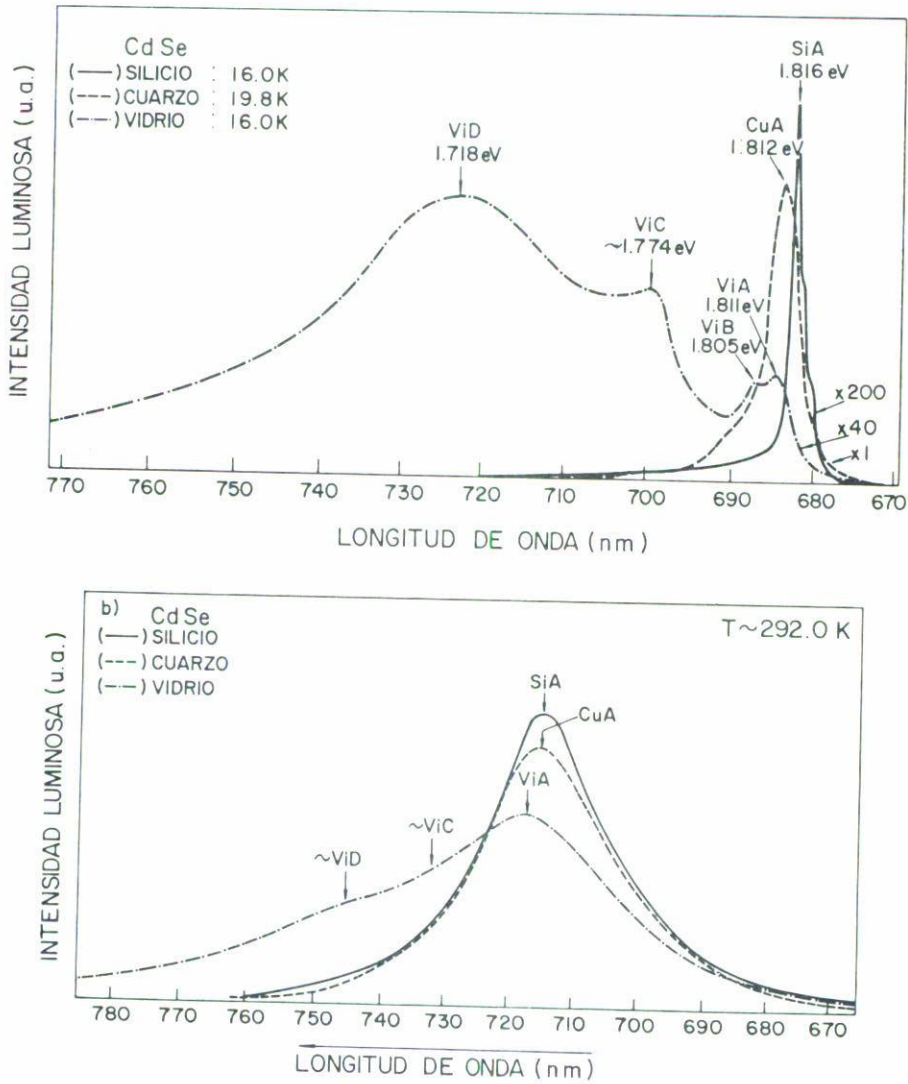


FIGURA 3. Líneas de emisión observadas en películas de CdSe crecidas por la técnica GREG. a) En la región de bajas temperaturas; b) a temperatura ambiente.

de cobre y azufre. La aplicación de estos materiales en celdas electrolíticas se ve limitada debido a que es conveniente utilizar CdSe con exceso de Se, pues ocurre deterioro de la celda por un proceso de reemplazo de Se por azufre.

3.4. Fotoluminiscencia

Los estudios de fotoluminiscencia se realizaron variando la temperatura desde 16 K hasta la ambiente, se excitó con la línea 488 nm de un láser de iones de argón, como detector se utilizó un fototubo (PAR-31034) y el espectro se registró por la técnica de *lock-in*. La Fig. 3 presenta los espectros de fotoluminiscencia de las películas de CdSe a baja

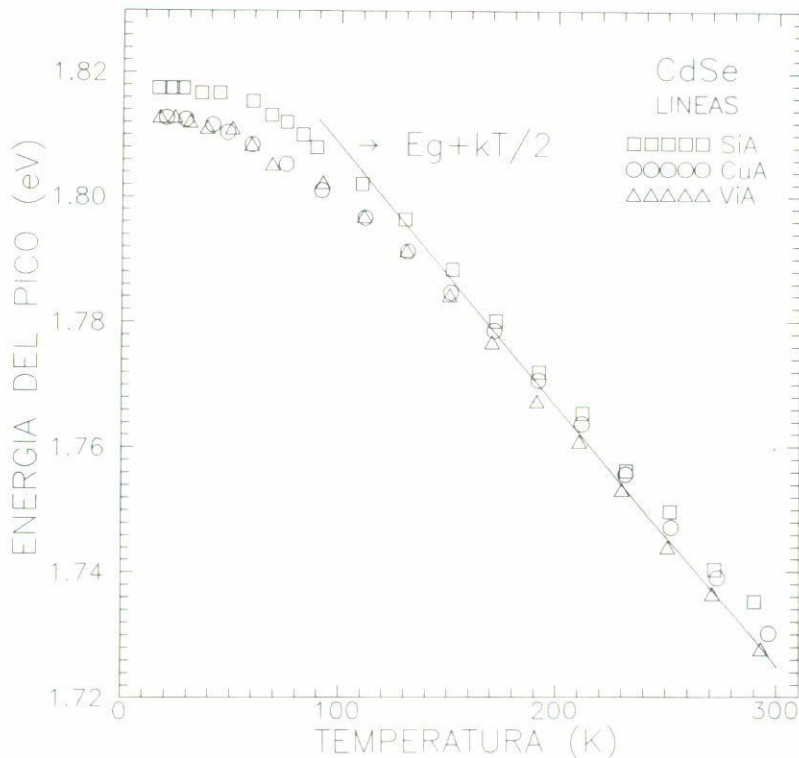


FIGURA 4. Posición energética para las líneas de emisión en función de la temperatura.

(Fig. 3a) y alta (Fig. 3b) temperatura para los tres tipos de sustrato. Como se puede observar, la emisión a baja temperatura se caracteriza por presentar líneas de emisión cercanas a la energía de banda prohibida del CdSe monocristalino ($\lambda = 673$ nm) y sólo en el espectro de la película depositada sobre vidrio existe emisión en regiones alejadas a ésta. Se observó que en películas de vidrio enfriadas libremente sólo se manifiestan líneas en la región de baja energía que se caracterizan por tener una gran anchura media y no existe emisión cercana a la banda prohibida. La emisión a alta energía en esta muestra se logró bajando la temperatura lentamente, siendo este proceso un tratamiento térmico adicional que reduce los defectos superficiales y estructurales de las películas y permite así la manifestación de tales líneas.

También es notable en la Fig. 3a la pequeña anchura media de energía de las líneas observadas en el espectro de la película depositada sobre silicio en comparación con las observadas en los espectros de las otras películas, lo cual es un indicio de que las bandas de niveles de impureza o defectos son menores en esta película [16].

En la Fig. 3b se observa con claridad la coincidencia tanto en su forma de línea como en su posición energética de las líneas principales (SiA, ViA CuA). El comportamiento de los picos de las líneas observadas en función de la temperatura (Fig. 4) muestra claramente que éstas se ajustan bastante bien con la evolución de la banda prohibida del semiconductor [19] para temperaturas sobre 130 K, lo cual confirma que estas líneas corresponden a dicha banda. Para baja temperatura estas líneas no corresponden a la

transición banda a banda, ya que se desvían de la evolución de ésta con la temperatura. Así, el mecanismo asociado a las líneas SiA, ViA y CuA es el de un excitón ligado a un aceptor neutral [20], el de la transición donador banda de valencia [21], y el de un excitón ligado a un donador neutral [20], respectivamente. Como se sabe la manifestación de la transición banda a banda del semiconductor indica que la concentración de defectos e impurezas en el material es baja, lo cual afirma lo señalado antes. La no existencia de niveles radiativos en regiones por abajo de 1.70 eV permite en principio utilizar el material como ventana óptica para materiales con banda prohibida cercana este valor. La identificación de los mecanismos de emisión y de los niveles de impureza involucrados en las líneas de emisión restantes observados a baja temperatura se presentará en un estudio detallado de la fotoluminiscencia en función de la intensidad de excitación y de la temperatura.

4. CONCLUSIÓN

Como hemos observado, las propiedades de las películas de CdSe crecidas por primera vez por el método GREG presentan características que les son comunes a pesar de que se depositaron sobre sustratos diferentes. Así, tenemos que todas ellas crecieron con estructura hexagonal y orientación preferencial con el eje *c* perpendicular al sustrato. Muestran formas de grano semejantes, idéntica razón de crecimiento y líneas de emisión comunes. Sin embargo, las magnitudes de los parámetros determinados para la película depositada sobre silicio reflejan una mejor calidad de la misma. Los resultados aquí reportados, a pesar de las desviaciones en la estequiometría, manifiestan claramente la importancia que puede tener el método GREG como una alternativa en la producción de películas delgadas de CdSe.

REFERENCIAS

1. I.B. Ermolovich and E.L. Shtrum, *Thin Solid Films* **22** (1974) 157.
2. J.P. Sorbier, J. Qualid and S. Martinuzzi, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **12** (1979) 2323.
3. G.A. Kitaev, A.A. Urtsdaya and S.G. Mokrushin, *Russ J. Phys. Chem.* **39** (1965) 1101.
4. C. Menezes, C. Fortmann and S. Casey, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 709.
5. A.L. Fahrenbruch, V. Vasilchenkov, F. Buch, K. Mitchell and R.H. Bube, *Appl. Phys. Lett.* **25** (1974) 605.
6. A. López-Otero, *Thin Solid Films* **49** (1978) 3.
7. J.L. Rivera Hernández, J.M. Gracia-Jiménez, R. Silva González and G. Martínez Montes, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 1375.
8. M. Cárdenas, J.G. Mendoza-Alvarez, F. Sánchez-Sinencio, O. Zelaya and C. Menezes, *J. Appl. Phys.* **56** (1984) 2977.
9. A.S. Pashinkin and C.M. Kouba, *Soviet Phys. Crist.* **7** (1962) 247.
10. H.S. Kwok, J.P. Zheus, S. Witanachi, P. Mattocks, L. Shi, Q.Y. Ying, X.W. Wang and D.T. Shaw, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 1095.
11. A.J. Behringer and L. Currin, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 1083.
12. R.R. Chamberlain, *Ceramic Bulletin* **45** (1966) 698.
13. H. Tubota, *Jap. Appl. Phys.* **2** (1963) 259.
14. R.H. Bube, *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 496.

15. J. Manasseu, G. Hodges and D. Cahen, *Proc. Conf. Extended Abstr. 331*, The Electrochem. Soc., Philadelphia (Pa) May, 8 to 13, (1977) 851.
16. T.K. Bandyopadhyay and S.R. Chaudhuri, *Phys. Stat. Sol. (a)* **86** (1984) 27.
17. J.M. Gracia-Jiménez, R. Silva González and G. Martínez Montes (sin publicar).
18. S. Shiomoya, *J. Lumin.* **2** (1970) 17.
19. R.H. Bube, *Phys. Rev.* **98** (1955) 431.
20. E.F. Gross, B.S. Razbirin, V.P. Fedorov and Y.P. Naumov, *Phys. Stat. Sol.* **30** (1968) 485.
21. R. Tenne, Jäger Waldau, M. Lux-Steiner, E. Buker, J. Roux and C. Levy-Clement, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 1763.