

Fotoluminiscencia de selenuro de cadmio no estequiométrico*

J.M. GRACIA-JIMÉNEZ, G. MARTÍNEZ-MONTES Y R. SILVA-GONZÁLEZ

Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas"

Universidad Autónoma de Puebla

Apartado postal J-48, 72570 Puebla, Pue., México

Recibido el 17 de marzo de 1995; aceptado el 28 de septiembre de 1995

RESUMEN. Se presenta un estudio de la fotoluminiscencia de películas policristalinas no estequiométricas de selenuro de cadmio crecidas por una técnica que combina los métodos de transporte de vapor en espacios cerrados y en paredes calientes. Las películas analizadas se depositaron sobre sustratos de silicio, cuarzo y vidrio, manteniendo los parámetros de crecimiento fijos. En los espectros luminiscentes de las películas se observan mecanismos de emisión con origen común o similar, lo cual refleja el mismo tipo de niveles generados por impurezas o defectos durante el crecimiento de dicho material.

ABSTRACT. We present a photoluminescence study of non-stoichiometric polycrystalline cadmium selenide films. The films were grown by a technique combining the methods of close spaced vapor and hot wall deposition. The analyzed films were deposited on silicon, quartz and glass substrates maintaining the growth parameters fixed. The luminescence spectra of the films show emission mechanisms of common or similar origin thus reflecting the same kind of impurity/defect levels generated during the growth.

PACS: 78.55; 71.55

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos semiconductores II-VI tienen una gran importancia tecnológica debido a su aplicación en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Estos compuestos se pueden obtener en forma de películas delgadas por una gran cantidad de técnicas y presentan una gran variedad tanto en grado de cristalinidad como en la calidad óptica [1-5]. La técnica de crecimiento por recristalización en un gradiente de temperatura (GREG) [6], la cual combina los métodos de transporte de vapor en espacios cerrados y en paredes calientes, ha mostrado gran potencialidad para el crecimiento de compuestos semiconductores del grupo II-VI. Materiales como el sulfuro de cadmio [7], telurio de cadmio [8] y selenuro de zinc [9] se han obtenido con propiedades morfológicas, ópticas y fotoeléctricas de buena calidad. Más recientemente, el selenuro de cadmio (CdSe) [10] se ha crecido con esa técnica mostrando como característica principal una gran desviación estequiométrica, siendo el cadmio el elemento en exceso. En este trabajo se presenta un estudio detallado de la fotoluminiscencia de películas de CdSe no estequiométrico, crecidas por primera vez en

* Parcialmente apoyado por SEP y CONACyT.

un sistema GREG y depositadas sobre sustratos de silicio (111), cuarzo y vidrio. Los detalles del crecimiento, así como resultados preliminares sobre sus propiedades morfológicas, estructurales, estequiométricas y de emisión, se han descrito previamente [10].

2. EXPERIMENTO Y RESULTADOS

El estudio de la fotoluminiscencia se realizó colocando las muestras sobre el dedo frío de un refrigerador criogénico de gas helio (Air Products) y excitando el material con la línea 488 nm de un láser de argón. El espectro se obtuvo utilizando un monocromador de rejilla con una resolución de ± 1.0 meV para los estudios variando la temperatura y ± 0.3 meV al variar la intensidad de excitación. Como detector se utilizó un fotomultiplicador RCA-C31034 y la señal se procesó por la técnica de *lock-in*. Las muestras fueron sometidas al análisis de la fotoluminiscencia tal y como fueron crecidas.

En la Fig. 1 se presentan los espectros característicos, a ~ 16.0 , ~ 130.0 y ~ 292.0 K, de las películas de CdSe depositadas sobre silicio (111), cuarzo y vidrio. A ~ 16.0 K (Fig. 1a) el espectro de la película depositada sobre silicio presenta claramente una línea (SiA) ubicada en 1.816 eV y dos hombros superpuestos a ésta en la región de alta energía. Algo similar se observa para la película depositada sobre cuarzo, una línea (CuA) ubicada en 1.812 eV y un hombro superpuesto en la región de baja energía. El espectro de la película depositada sobre vidrio presenta líneas con posiciones energéticas en 1.811 (ViA), 1.805 (ViB), 1.774 (ViC) y 1.715 (ViD) eV. Es notable la diferencia entre el espectro de la película depositada sobre vidrio y los de cuarzo y silicio, pues en estos últimos no existen líneas en longitudes de onda mayores que 695 nm, además la línea SiA tiene una pequeña anchura media en comparación con el resto.

Para ~ 130 K (Fig. 1b) la línea ViB y los hombros superpuestos a la línea SiA han desaparecido, mientras que para la temperatura ambiente (Fig. 1c) los picos ViD y ViC se manifiestan como hombros superpuestos a la línea ViA. En ambas figuras es notable el típico corrimiento hacia baja energía conforme aumenta la temperatura, así como un ensanchamiento de las líneas SiA, CuA y ViA. Además, en la figura a temperatura ambiente es obvio el parecido en las formas de línea de los picos SiA y CuA, así como la cercanía de sus posiciones energéticas.

La Fig. 2 muestra la posición energética de los picos observados en el espectro de cada película en función de la temperatura. Como se puede notar sólo las líneas SiA, CuA y ViA se manifiestan claramente como picos a temperatura ambiente y se observa un paralelismo en el comportamiento de los mismos. Estas líneas presentan también una evolución cercana al pico asociado a la transición banda-banda del CdSe monocristalino [11] para temperaturas grandes. Aquí es importante hacer notar que sobre 90 K las líneas SiA, ViA y CuA, se desvían hacia la línea que describe la evolución de la banda prohibida. En esta figura se observa un corrimiento anormal del pico ViD, ya que primero se desplaza hacia baja energía al aumentar la temperatura, posteriormente aumenta su energía y finalmente la reduce nuevamente. El resto de las líneas que se manifiestan como hombros superpuestos o picos bien definidos desaparecen paulatinamente al incrementar la temperatura (veáanse Figs. 1b y c).

Para explorar la posible existencia de líneas adicionales superpuestas a las observadas en el estudio variando la temperatura, se realizó la deconvolución de los espectros variando

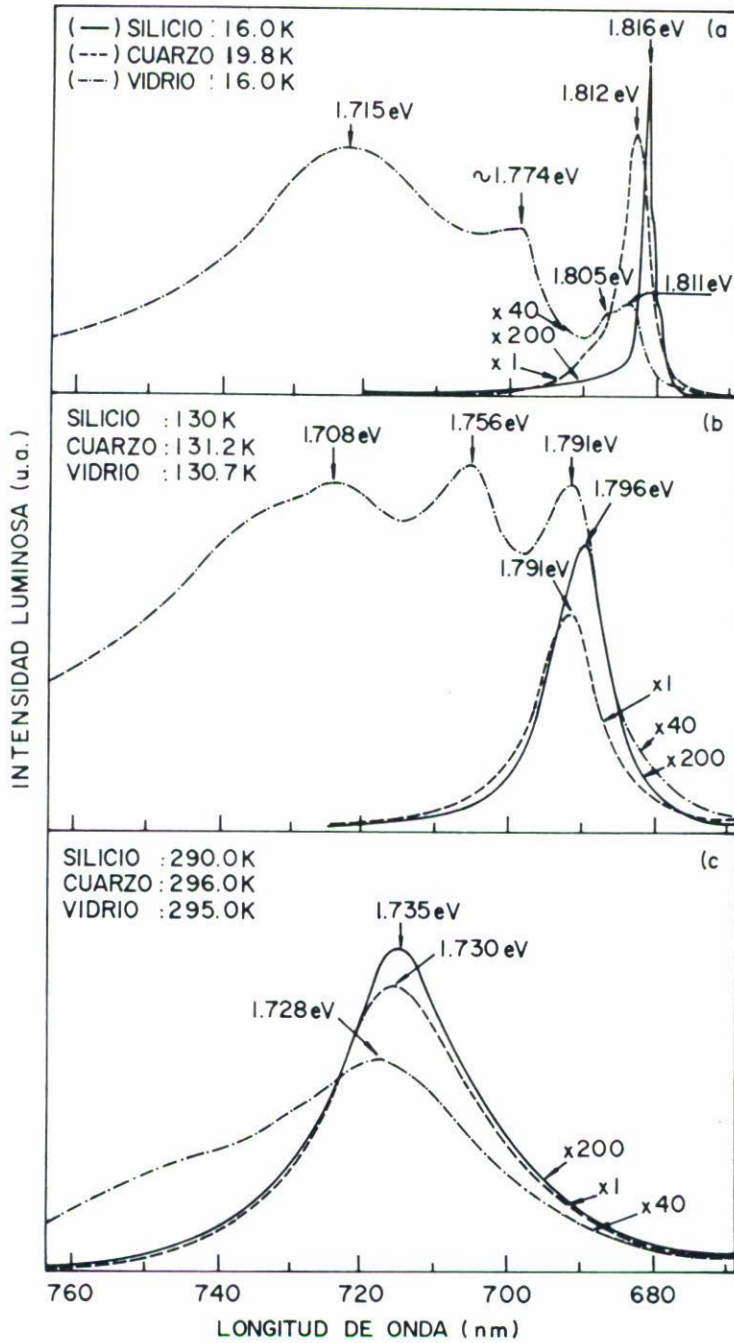


FIGURA 1. Evolución de los espectros fotoluminiscentes con la temperatura de selenuro de cadmio crecido sobre silicio cuarzo y vidrio: a) ≈ 16 K (tomada de la Ref. [10]), b) ≈ 130 K y c) alta temperatura (tomada de la Ref. [10]).

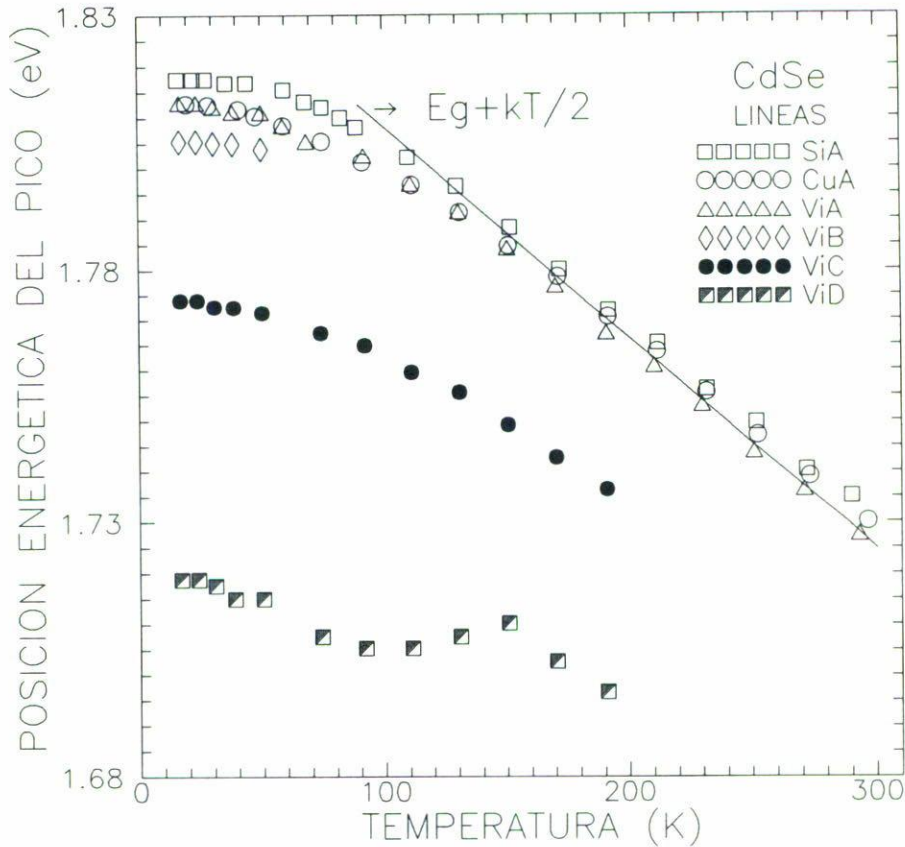


FIGURA 2. Posición del pico de las líneas en función de la temperatura. Para comparación se grafica la evolución de la banda prohibida del selenuro de cadmio dada en la Ref. [11].

la intensidad de excitación. El análisis se efectuó a la más baja temperatura, donde la resolución es mayor y sólo para la región cercana a la banda prohibida del semiconductor.

En las Figs. 3a y b se presentan los espectros para dos diferentes intensidades de excitación de las películas de CdSe depositadas sobre los sustratos de silicio, cuarzo y vidrio. Por comparación en estas figuras se ve claramente que el comportamiento de los espectros es semejante al reducir la intensidad de excitación, es decir, ocurre un corrimiento hacia alta energía de los picos. También se manifiestan con claridad líneas adicionales en los espectros de las películas depositadas sobre cuarzo y vidrio. Así, al reducir la intensidad de excitación (Fig. 3b), en la región de alta energía de la línea CuA aparece una línea adicional ubicada en 1.8193 eV (CuA') y entre las líneas ViA y ViB se manifiesta otra ubicada en 1.8169 eV (ViA'). Los picos que aparecen como hombros en la línea del SiA (Fig. 1a) se observan con mayor claridad en esta figura (hombros SiA' y SiA''), aunque no fue posible resolverlos.

La posición energética en función de la intensidad de excitación de cada pico se presenta en la Fig. 4. Aquí es notable la evolución de la posición energética hacia baja energía al incrementar la intensidad de excitación; dicha posición se mantiene prácticamente cons-

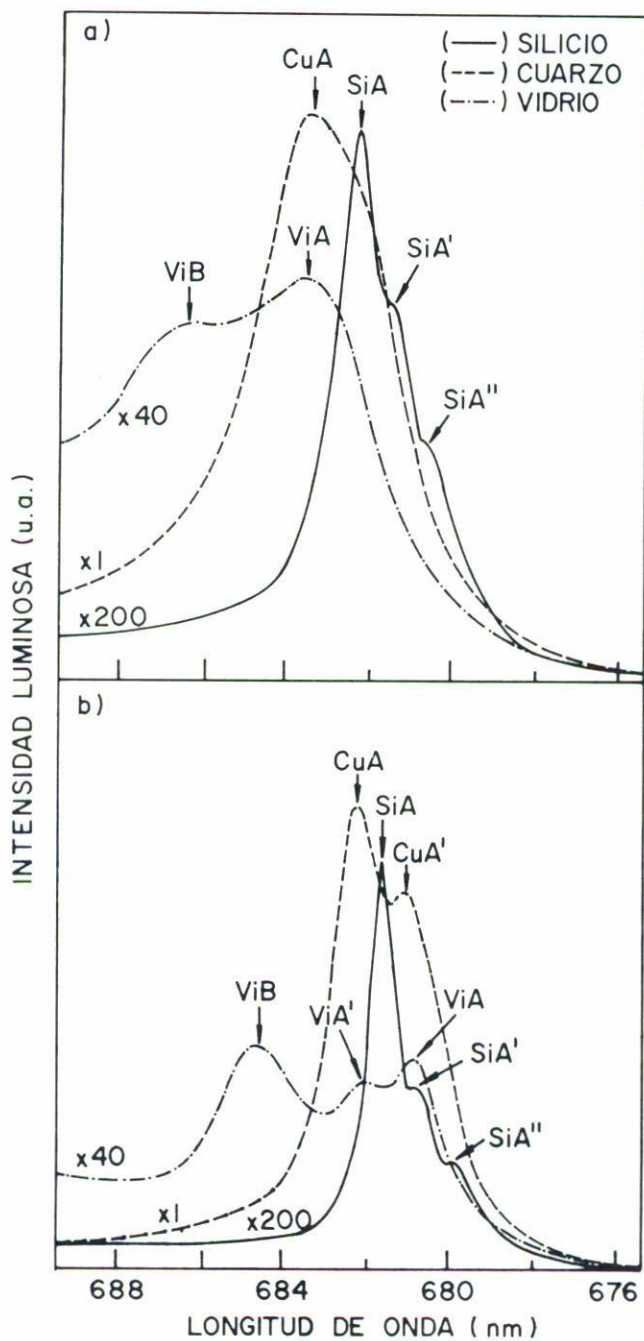


FIGURA 3. Evolución de los espectros en la región de alta energía al variar la intensidad de excitación: a) $I_i/I_o = 1.000$, b) $I_i/I_o = 0.060$.

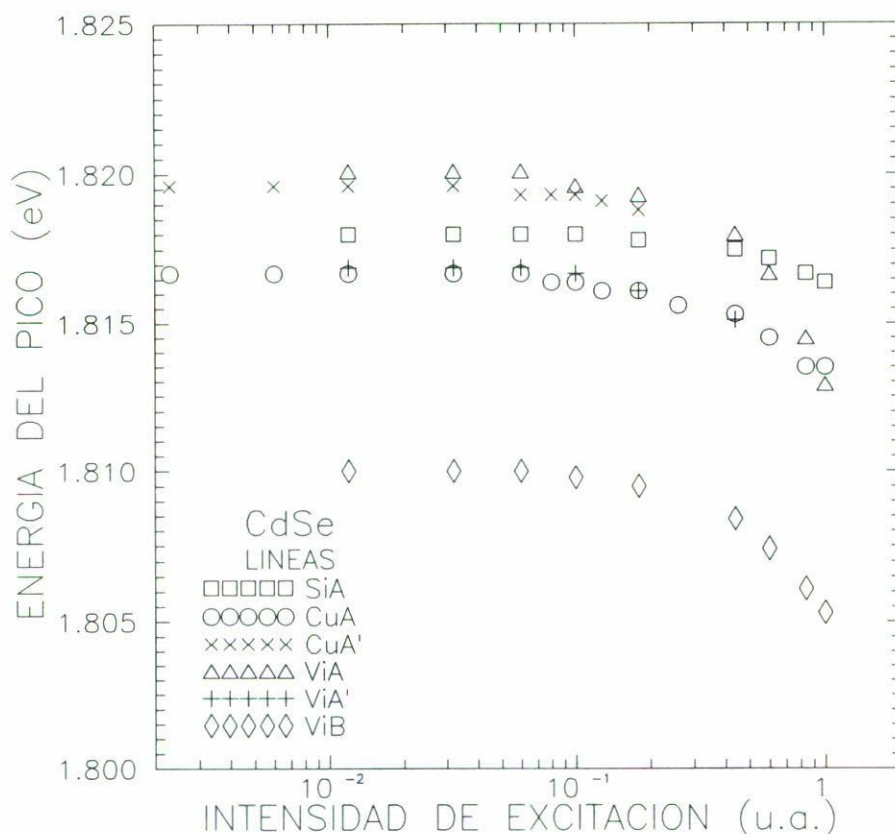


FIGURA 4. Posición del pico de las líneas en la región de alta energía en función de la intensidad de excitación.

tante a excitación baja. Los hombros superpuestos a la línea SiA no se pudieron aislar como picos bien definidos, por lo cual no se presentan en esta figura. Lo más interesante de esta figura es que a baja excitación la posición de las líneas CuA y ViA' es prácticamente la misma, así como las de CuA', ViA y SiA' (ver también Fig. 3b).

La Fig. 5 muestra la intensidad de los picos de las líneas a medida que se varía la intensidad de excitación. Como se puede observar todas las líneas presentan un comportamiento semejante, con una tendencia hacia la saturación de la intensidad al incrementar la excitación, que se manifiesta con un cambio en la pendiente de la recta asociada a los puntos experimentales. La relación entre la intensidad de las líneas y la intensidad de excitación es superlineal a baja excitación y cambia a sublineal con alta excitación en las líneas observadas en ambas regiones.

3. DISCUSIÓN

Como se ha visto, las líneas SiA, ViA y CuA, a temperaturas por arriba de 130 K (Fig. 2), evolucionan siguiendo de cerca a la línea que describe el comportamiento de la banda

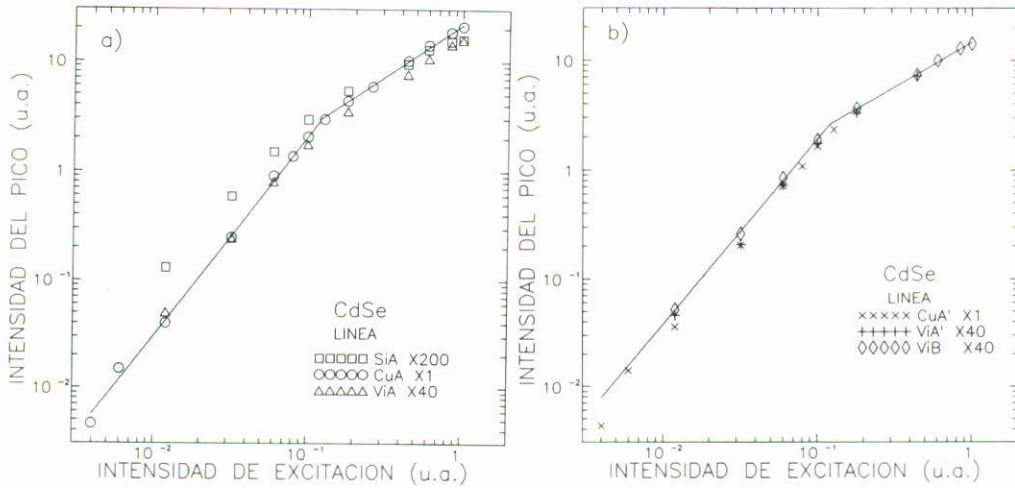


FIGURA 5. Intensidad del pico de las líneas en la región de alta energía en función de la intensidad de excitación: a) líneas SiA, CuA y ViA, b) líneas CuA', ViA' y ViB. La línea continua es para auxilio visual.

prohibida del CdSe. Además, incrementan su anchura media de energía conforme se eleva la temperatura. La magnitud del ensanchamiento de las líneas SiA y CuA al incrementar la temperatura es tal que varía de 0.023 a 0.060 eV al pasar de 111.6 a 296.4 K para la primera línea y de 0.019 a 0.055 eV para la segunda al incrementar la temperatura de 93.0 a 290 K. Estos valores están en buen acuerdo con el incremento de 0.014 a 0.062 eV reportado para la transición BB al variar la temperatura de 77 a 293 K [12]. El análisis de la anchura media de la línea ViA no se realizó debido a que las líneas de baja energía se superponen a ésta en todo el intervalo de temperatura (Fig. 1). Un efecto más de esta superposición es la pequeña desviación hacia baja energía de la línea ViA respecto a las líneas SiA y CuA (Fig. 2). De acuerdo con este análisis podemos identificar a las líneas SiA, CuA y ViA con la transición banda a banda del CdSe en alta temperatura. Por otro lado, esta interpretación no es correcta para dichas líneas a baja temperatura, ya que la posición energética de las mismas no corresponde con la posición del pico asociado a la transición banda a banda del CdSe. Por ejemplo, a la temperatura más baja y a la excitación más alta, la posición de los picos SiA, ViA y CuA es de 1.816, 1.811 y 1.812 eV respectivamente, mientras que la de la banda prohibida es de 1.84 eV ($\lambda = 673$ nm). La desviación de la posición de las líneas respecto a la de la banda prohibida se observa con claridad en el intervalo de temperatura de 90 a 130 K (veáse Fig. 2). Por lo tanto, se puede afirmar que dichas líneas por abajo de 90 K corresponden a un mecanismo de emisión diferente al de la transición banda a banda.

Como se puede ver en la Fig. 3, el corrimiento hacia baja energía que presentan las líneas ubicadas cercanas a la banda prohibida del CdSe ($E = 1.84$ eV) se justifica considerando que esto es el resultado de la superposición de las líneas cercanas, mismas que al incrementar la excitación participan más superponiéndose con las líneas dominantes. Por lo tanto, el análisis de estas líneas se realizará considerando la posición energética que presentan a baja excitación (Fig. 4), ya que para tales magnitudes la posición se mantiene

constante, es decir, se minimiza la desviación de la posición provocada por la superposición con líneas cercanas.

Se ha señalado que la intensidad de la línea SiA (1.8179 eV) presenta una clara saturación al incrementar la excitación [$I_{\text{lum}} \sim I_{\text{exc}}^n$], pasando de una variación superlineal ($n = 1.39$) a una sublineal ($n = 0.62$), esto como es sabido refleja la existencia de por lo menos un nivel de impureza involucrado en dicha transición. Por otro lado, su posición respecto a la banda prohibida (22.8 meV) está en buen acuerdo con la energía reportada previamente para el nivel de una impureza donadora (22 meV) [13]. Además, la posición energética a bajas temperaturas de esta línea evoluciona suavemente conforme se incrementa la temperatura, que es el comportamiento normal de las líneas que evolucionan siguiendo a la banda prohibida. De lo anterior se puede decir que la línea SiA corresponde a la transición de un electrón libre a un nivel aceptor, es decir, a una transición banda impureza.

Un comportamiento semejante presenta la línea ViA (1.8201 eV), ya que su intensidad se satura con una evolución superlineal ($n = 1.70$) a baja excitación y es sublineal ($n = 0.89$) a excitaciones altas. Su posición respecto a la banda prohibida (1.8407 eV) es de 20.7 meV. También la línea CuA' presenta un comportamiento superlineal ($n = 1.75$) a baja excitación, pero a alta excitación no se pudo observar debido a que se superpone con la línea CuA. La posición de esta línea respecto a la banda es de 21.4 meV. Como se puede observar, la evolución de la intensidad a baja excitación y la posición relativa respecto a la banda prohibida para ambas líneas es comparable. Los valores de energía están en buen acuerdo con los 19 meV reportados para un nivel donador [14]. Entonces, tomando en consideración éstos se puede establecer que las líneas ViA y CuA' pertenecen al mismo tipo de mecanismo de emisión, siendo éste la recombinación de un electrón desde un nivel donador hasta la banda de valencia. De acuerdo con el comportamiento de la línea SiA', es decir, la coincidencia de su posición energética con la de las líneas ViA y CuA' (Fig. 4b), así como su desaparición a la temperatura que desaparecen las otras ($T > 90$ K) permite afirmar que se trata de la misma transición y que el mecanismo debe ser idéntico. Es probable que la desviación hacia alta energía de la posición energética se deba al exceso de cadmio, es decir a una variación de Burstein-Moss [15] o a la existencia de un esfuerzo en el material [10], lo que provocaría un ligero incremento en la banda prohibida y un corrimiento del pico en la dirección observada.

La posición de la línea CuA (1.8165 eV) respecto a la banda prohibida (1.8407 eV) es de 0.0242 eV. Dicha magnitud es del orden de la energía asociada a un nivel de impureza en el CdSe, entonces, la línea se puede asociar a una transición que involucra a una de las bandas y la impureza (BI o IB). Sin embargo, existe la posibilidad de que la línea sea un excitón ligado, ya que, la suma de la energía de formación del excitón (0.015 eV) más la de amarre a la impureza (0.0092 eV) coinciden con la energía respecto a la banda prohibida. Así, la energía 0.0092 eV está en excelente acuerdo con la energía de enlace del excitón a un aceptor neutral (0.0092 eV) [16]. Entonces, si evaluamos la temperatura de ionización térmica del excitón a la impureza ($T = 0.0092$ eV/k) tenemos que ésta es $\cong 108$ K, temperatura a la que ya es claro el corrimiento de la línea CuA hacia la banda prohibida. Es decir, que CuA es la transición de un excitón ligado al donador neutral a baja temperatura y la transición BB para alta temperatura como se mencionó antes. Sin embargo, existe una contradicción con el comportamiento de la intensidad de un

excitón ligado, el cual no presenta saturación a los niveles de excitación utilizados en este trabajo (Fig. 5a). La posibilidad es que se trate de la transición IB (o BI), con lo cual el razonamiento hecho para la línea ViA y SiA seguiría siendo válido, implicaría proponer la existencia de un nuevo nivel (donador o aceptor) con energía de 0.0242 eV, pero hasta donde se tiene conocimiento un nivel de esta magnitud no se ha reportado. Otra posibilidad es que debido al exceso de cadmio en el material depositado sobre cuarzo que es superior al de las muestras depositadas sobre silicio y vidrio, su banda prohibida sea mayor [15] y por lo tanto se trate de una línea reportada con anterioridad. Obviamente se requiere trabajo adicional para dejar claro este punto.

La línea ViA', por su posición respecto a la línea CuA al variar la excitación (Fig. 4) se puede considerar como originada por la misma impureza y mecanismo que CuA. Ésta no se observa en alta temperatura debido a que en el espectro de la película de CdSe depositado sobre vidrio existe la línea ViA que compite con mejor eficiencia.

La línea ViB de acuerdo con su posición respecto a la banda (0.0307 eV) se puede considerar como la recombinación de un electrón desde un nivel donador a la banda de valencia, pues este valor está en buen acuerdo con el reportado para el de un donador ($E = 0.0275 \pm 0.0002$ eV) [17], el cual es generado por un complejo en el que está involucrado posiblemente un átomo de impureza y una vacancia de selenio. Así, la identificación de línea con dicha transición no es precipitada, pues la desviación hacia baja energía (0.0037 eV) de la posición energética de la última se puede justificar recordando que la superposición con las colas de las líneas cercanas (véase Fig. 3a y b) puede provocar dicho comportamiento al ocurrir la superposición. Adicionalmente, la intensidad del pico al incrementar la excitación se satura, es decir después de cierto valor existe una disminución en la pendiente de la línea (Fig. 5b) y la relación entre las intensidades de línea y de excitación es superlineal ($n = 1.70$) y sublineal ($n = 0.81$) para baja y alta excitación, respectivamente, lo cual es el típico comportamiento que presentan las líneas asociadas a mecanismos que involucran impurezas.

La banda ViD por su posición y su gran anchura media de energía es la superposición de varias líneas, esto se observa de la evolución del pico asociado con la temperatura, ya que al incrementarse ésta se desplaza hacia baja energía, posteriormente aumenta y finalmente se desplaza hacia baja energía. Esto se puede explicar simplemente considerando que existen al menos dos líneas, una a baja energía y dominante a temperatura baja y la otra a alta energía y dominante a alta temperatura. Esta hipótesis de líneas superpuestas y que originan a la ViD se refuerza si consideramos que al reducir la intensidad de excitación en dos ordenes de magnitud, la línea sufre un corrimiento anormal de 20 meV hacia baja energía y el espectro deconvoluciona mostrando la existencia de tres líneas que se manifiestan como hombros, con dos de ellos superpuestos (1.652 y 1.625 eV) en la región de baja energía y uno (1.745 eV) en la de alta. Una situación similar ha sido observada en CdSe expuesto a solución de polisulfuro con iluminación y en oscuro [18–20] y por implantación iónica [21], en donde como consecuencia de lo anterior se observan líneas en la misma región que ViD, las cuales son asociadas a niveles radiativos generados por el deterioro del material. Es probable que el mismo tipo de defectos se tengan en la película de CdSe aquí analizada.

Además de las líneas señaladas con anterioridad y cuya aparición es el resultado de poner en contacto el CdSe con electrolito de polisulfuro, existe una línea adicional ubicada

en 1.772 eV y asociada a una transición donador-aceptor (DA), la cual se encuentra en buen acuerdo con la posición energética de la línea ViC (~ 1.774 eV). La línea DA (1.772 eV) está relacionada con la sustitución del selenio por azufre, el cual se encuentra en el electrolito. Esta línea al aparecer provoca la reducción de otra que se halla ubicada en ~ 1.786 eV (DA). Casualmente, en el espectro de la película depositada sobre vidrio se observa una línea ubicada en 1.787 eV, que sólo se observa a baja excitación. Así, tomando en cuenta estos hechos y que existe una gran probabilidad de que la película está contaminada con azufre —impureza que fue observada claramente como residual en la muestra depositada sobre silicio [10]— se puede considerar que la línea ViC es provocada por el nivel o niveles introducidos por la sustitución del selenio por el azufre.

Como se mencionó en los resultados experimentales el comportamiento de la posición energética e intensidad de las líneas ViC y ViD es semejante (Figs. 1 y 2), esto está justificado ya que como se señaló en los párrafos anteriores, dichas líneas corresponden al mismo tipo de transición, es decir están asociadas a la transición de un electrón desde un donador a un aceptor, sólo que obviamente las impurezas involucradas que dan origen a los niveles deben ser diferentes.

Finalmente, deseamos mencionar que las diferencias en la intensidad de emisión (Figs. 1, 3 y 5) se deben probablemente a la existencia de defectos tanto en la superficie como en las fronteras de grano, los cuales reducen la emisión radiativa o son radiativos en regiones de infrarrojo.

4. CONCLUSIÓN

Como se ha discutido, las líneas de emisión comunes así como los niveles de impurezas asociados a las mismas, reflejan con claridad la similitud entre las muestras crecidas por el método de crecimiento utilizado, confirmando así cierto grado de reproducibilidad. La existencia de la transición asociada a la banda prohibida del material en los espectros indica que la concentración de impurezas es pequeña. Sin embargo, la película que presentó líneas con anchuras de energía menor fue la depositada sobre silicio, lo cual refleja una concentración de impurezas menor al de las muestras depositadas sobre los otros sustratos. Finalmente, la desviación de los niveles asociados a las impurezas, es probable que se deban al incremento en la banda prohibida generado por la desviación estequiométrica o por los esfuerzos presentes en las películas.

REFERENCIAS

1. R.B. Shoolar and J.N. Zemel, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 1848.
2. D.A. Hutchins, and J.H. Page, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 323.
3. I. Martil, G. Gouzalez-Diaz, and F. Sánchez-Quesada, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 2** (1984) 1491.
4. D. Richards, A.M. El-Korashy, R.J. Stirn and P.C. Karulkar, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 2** (1984) 332.
5. R.C. Kainthla, D.K. Pandya and K.L. Chopra, *Solid-St. Electron.* **25** (1982) 73.
6. C. Menezes, C. Fortmann and S. Casey, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 709.

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. C. Falcony, F. Sánchez-Sinencio, J.S. Helman, O. Zelaya and C. Menezes, *J. Appl. Phys.* **56** (1984) 1752.
10. J.M. Gracia-Jiménez, J. Olvera-Hernández, R. Silva-González and G. Martínez-Montes, *Rev. Mex. Fís.* (aceptado para publicación).
11. R.H. Bube, *Phys. Rev.* **98** (1955) 431.
12. D.L. Rosen, Q.X. Li, and R.R. Alfano, *Phys. Rev.* **B 31** (1985) 2396.
13. R. Tenne, Jäger-Waldau, M. Lux-Steiner, E. Buker, J. Roux and C. Levy-Clement, *Phys. Rev.* **B 42** (1990) 1763.
14. B.M. Arora and W. Dale Compton, *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 4499.
15. H. Jäger and E. Seipp, *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 425.
16. E.F. Gross, B.S. Razbirin, V.P. Fedorov and Y.P. Naumov, *Phys. Stat. Sol.* **30** (1968) 485.
17. A.K. Arora and A.K. Ramdas, *Phys. Rev.* **B 35** (1987) 4345.
18. R.P. Silberstein and M. Tomkiewics, *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 5428.
19. R. Jäger-Waldau, N. Stucheli, M. Braun, M.L. Steiner, E. Bucher, R. Tenne, H. Flaisher, W. Kerfin, R. Braun, and W. Koschel, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 2601.
20. R. Garuthara, M. Tomkiewicz, and R. Tenne, *Phys. Rev.* **B 31** (1985) 7844.
21. A. Kozanecki and R. Rzewuski, *Phys. Stat. Sol.* **A 86** (1984) 263.