

# Efectos de la variación de la energía de excitación en los espectros de fotoluminiscencia de películas de CdTe

M. Cárdenas García, C. Mejía García, G. Contreras Puente, J. Aguilar Hernández y J.L. López López  
*Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional*  
*Edificio 9, U.P.A.L.M., 07738, México, D.F., Mexico*

Recibido el 20 de agosto de 1998; aceptado el 7 de febrero de 2000

Se reportan los efectos en los espectros de fotoluminiscencia de películas delgadas policristalinas de CdTe a  $T = 10$  K, en función de la variación de la energía del fotón de excitación, utilizando para ello un láser de safiro-Ti en el intervalo de 1.62–1.72 eV. Los resultados preliminares indican que la razón de las intensidades de la línea asociada al excitón ligado ( $I_E$ ) y de la banda de defectos ( $I_D$ ) muestran un crecimiento resonante en el intervalo de 1.62–1.65 eV de la energía del fotón de excitación. Este comportamiento se atribuye a la emisión eficiente de fonones LO en el proceso de termalización de los portadores fotoexcitados en sus respectivas bandas, con el subsecuente incremento en la formación de excitones ligados a vacancias de Cd. Se han podido identificar además, en la región de resonancia, dos niveles profundos asociados a la banda de defectos, mediante la deconvolución de una estructura de doble banda.

*Descriptores:* Fotoluminiscencia; propiedades ópticas

We report the photoluminescence spectra of CdTe polycrystalline thin films at 10 K as a function of the exciting photon energy in the 1.62–1.72 eV range, using a Ti-Sapphire laser as the exciting light. Our preliminary results indicate that the ratio associated to the maximum intensity of the bound exciton band ( $I_E$ ) to the corresponding associated to the defect band ( $I_D$ ) shows a resonant increment in the range between 1.62–1.65 eV of the excitation photon energy. This behavior is attributed to the efficient emission of LO-phonons during the thermalization process of the created photocarriers in their corresponding bands. Moreover, as a result an increase also of bound excitons to Cd vacancies is also observed. We have also identified in the on-resonance region two deep levels associated to the defects band, through the deconvolution in a double structure of this band.

*Keywords:* Photoluminescence; optical properties

PACS: 78.55.C; 78.66.H

## 1. Introducción

El CdTe es un compuesto semiconductor del grupo II-VI que tiene especial importancia debido a sus aplicaciones tecnológicas, particularmente en dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos y como sustrato para la deposición de películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ; compuesto empleado como detector en el lejano infrarrojo. Por ello, el conocimiento de sus propiedades físicas básicas es de gran interés, puesto que permite la comprensión de los procesos fotoconductorivos que se llevan a cabo en el material y por lo tanto los mecanismos para mejorar la calidad de las películas de este material en función de sus aplicaciones en los dispositivos mencionados.

La fotoluminiscencia (FL) es una técnica no destructiva que se ha utilizado ampliamente para estudiar tanto la recombinación radiativa en el borde de la banda prohibida como los niveles electrónicos dentro de esta misma banda prohibida, así como también para caracterizar la calidad cristalina de películas delgadas de CdTe. Ha sido una práctica común lograr la fotoexcitación fuera de resonancia mediante el empleo de la línea de longitud de onda  $\lambda = 632.8$  nm ( $E_\lambda = 1.959$  eV) del láser de He-Ne o el de alguna otra línea de láser en la región visible. Los espectros de FL en CdTe policristalino así obtenidos, generalmente muestran tres bandas bien definidas [1], las cuales son debidas a defectos, a vacancias de Cd y a excitones ligados a defectos.

En el trabajo que se presenta, reportamos estudios de fotoluminiscencia en películas delgadas de CdTe crecidas mediante la técnica de transporte de vapor en espaciado cercano (CSVT, por sus siglas en inglés). La variante introducida fue el cambio de la energía del fotón de excitación en un intervalo de energías cercanos al borde de la brecha prohibida  $E_g = 1.606$  eV. Analizamos los espectros de FL obtenidos a un valor dado de la energía de excitación con el objetivo de detectar nuevas características de los mismos.

## 2. Detalles experimentales

Las películas delgadas de CdTe estudiadas fueron crecidas sobre vidrio Pyrex 7059 libre de sodio por medio de la técnica CSVT [2], siendo policristalinas con tamaño de grano y espesor promedio de 20 y 40  $\mu\text{m}$ , respectivamente, mostrando orientación preferencial  $\langle 111 \rangle$ , tipo *p* con una concentración de impurezas del orden de  $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$ .

Para los experimentos de fotoluminiscencia, las películas fueron preparadas al pulir las superficies mecánicamente con polvo de alumina de 0.3  $\mu\text{m}$  y 0.05  $\mu\text{m}$  sucesivamente, y posteriormente atacadas químicamente durante 30 seg. con una solución de bromo en metanol al 1%. Finalmente, las películas fueron tratadas térmicamente a  $T = 500^\circ\text{C}$ , durante 120 minutos, en atmósfera de cadmio.

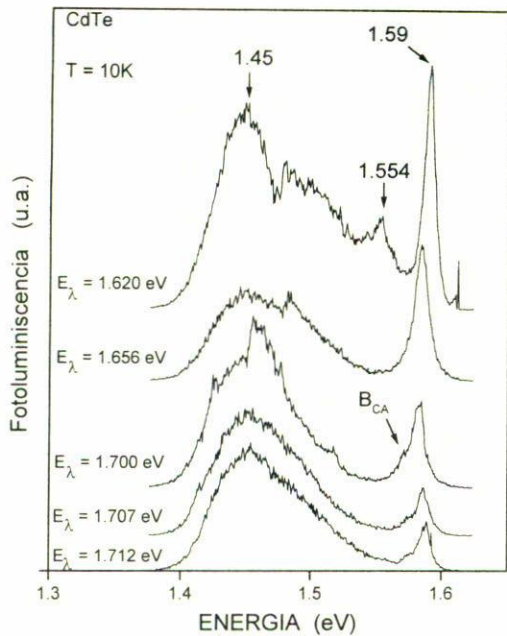


FIGURA 1. Serie de espectros de FL de una muestra policristalina de CdTe, obtenidos con diferentes energías del fotón del haz de fotoexcitación. Se observa el incremento relativo notable de la intensidad de la línea del excitón ligado a medida que  $E_\lambda$  disminuye acercándose a  $E_g$ .

En los experimentos de FL se empleó un arreglo experimental convencional. Nosotros utilizamos como fuente de excitación un láser de safiro: Ti, bombeado por un láser de argón. La longitud de onda de los fotones de excitación estuvo en el intervalo del infrarrojo cercano, entre 770 y 890 nm. La fotoluminiscencia del material fue analizada espectralmente con un doble monocromador, detectándose la señal con un fotomultiplicador conectado a un contador de fotones. La temperatura a la cual se obtuvieron los espectros fue de  $T = 10$  K, la cual se alcanzó colocando la muestra en el dedo frío de un sistema de refrigeración en ciclo cerrado de He. Para cada longitud de onda  $\lambda$  del haz incidente de excitación, con la que se obtuvo cada espectro de fotoluminiscencia, se mantuvo constante el flujo de fotones sobre la película, al controlar la intensidad de salida del láser de safiro:Ti, siendo del orden de 100 mW, para todos los experimentos.

### 3. Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra cinco espectros de FL de una película típica bajo estudio, obtenidos a 10 K con diferentes longitudes de onda  $\lambda$  del láser de excitación. Los espectros muestran la línea de emisión asociada al excitón ligado, con máximo en  $E_E = 1.590$  eV; la línea de las vacancias de Cd, con máximo en  $E_V = 1.554$  eV, y la banda ancha de defectos, con máximo en  $E_D = 1.45$  eV. Como se puede observar de la figura, la intensidad relativa entre las bandas cambia drásticamente a medida que la energía del láser de excitación disminuye acercándose al borde de la brecha prohibida, que a

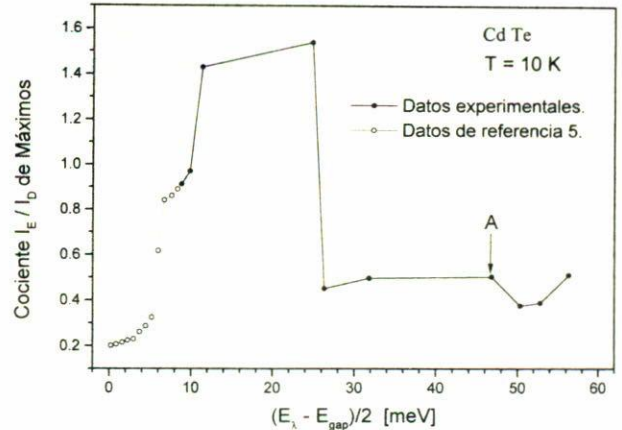


FIGURA 2. En esta gráfica se muestra el comportamiento de  $I_E/I_D$  en función de  $(E_\lambda - E_g)/2$ . La gráfica se realizó con una corrección promedio del 6% para los puntos en la región de resonancia ya que para el cálculo de  $\alpha$  [ $\alpha = 4\pi(k/\lambda)$ ] y por lo tanto de la “profundidad de penetración”  $x = 1/\alpha$ , necesarios para la determinación de la pérdida relativa de intensidad dada por la fórmula (1), no se disponen de todos los datos experimentales [3] del coeficiente de extinción  $k$  correspondientes a las longitudes de onda de la fotoexcitación en la región de resonancia. Se grafican también con círculos huecos los datos reportados cerca de la región de resonancia por la Ref. 5.

la temperatura de 10 K tiene un valor aproximado de  $E_g = 1.606$  eV, siendo la energía de amarre del excitón ligado de 16 meV.

Este efecto de resonancia se puede visualizar claramente al considerar la relación entre el pico de la emisión excitónica y el máximo de la banda de defectos, tal como se muestra en la Fig. 2, en la cual se ha graficado la razón  $I_E/I_D$  como función de la semidiferencia entre las energías de los fotones del haz de excitación y la energía de la brecha prohibida.

La gráfica se hizo con las correcciones correspondientes al tomar en cuenta el hecho de que la intensidad medida de la línea del excitón ligado proviene de diferentes profundidades respecto de la superficie de las películas, puesto que cuando la energía del fotón de excitación disminuye acercándose a la de la brecha prohibida, la longitud de onda correspondiente aumenta y, por lo tanto, aumenta la “profundidad de penetración”  $1/\alpha$  del haz, de tal manera que la fotoluminiscencia generada por este haz, debe recorrer una trayectoria mayor antes de que escape de la superficie y pueda ser registrada por el sistema de detección del sistema experimental. La pérdida relativa de intensidad por este efecto, está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta I}{I} = 1 - e^{-\alpha(\lambda_E)\Delta x}, \tag{1}$$

en la que  $\alpha(\lambda_E)$  es el coeficiente de absorción del CdTe evaluada en la longitud de onda de la línea del excitón ligado y  $\Delta x = x - x_0$  es la diferencia de “profundidad de penetración” para dos longitudes de onda determinadas de la fuente de excitación. En nuestro caso, de los datos disponibles para

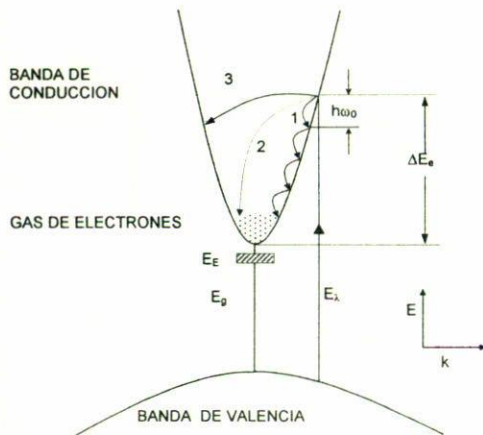


FIGURA 3. Representación esquemática de los procesos de relajación de los electrones fotoexcitados hacia la banda de conducción. El proceso 2 corresponde a relajación por colisión con el gas de electrones. Los procesos 1 y 3 corresponden a una relajación con emisión de fonones ópticos con diferentes vectores de onda. Cuando el electrón fotoexcitado adquiere una energía que es un múltiplo de  $\hbar\omega_0$  (la energía del fonón óptico longitudinal), la formación de excitones ligados a las vacancias de Cd vía un par  $e-h$ , se hace más eficiente.

CdTe [3] y considerando la forma de la gráfica, se eligió como referencia  $\lambda = 750$  nm ( $E_\lambda = 1.653$  eV), que corresponde al punto A en la Fig. 2, porque está fuera de la región de resonancia y se encuentra en una región en que la fotoluminiscencia es constante.

Como se puede observar de la Fig. 2, la resonancia ocurre en una región de energía tal que la semisuma es del orden de la energía del fonón óptico longitudinal, que a la temperatura  $T = 10$  K tiene el valor  $E_{LO} = 21.3$  meV. Al parecer, en una forma que se asemeja a la luminiscencia caliente, los procesos de recombinación radiativa que dan lugar a los espectros mostrados, se hacen más eficientes cuando la energía de los portadores fotoexcitados por encima de los bordes de la brecha prohibida, es un múltiplo de la energía  $E_{LO} = \hbar\omega_0$  del fonón longitudinal óptico. La subsiguiente termalización hasta el fondo de las bandas ocurre mediante la emisión de fonones ópticos longitudinales [4] (ver Fig. 3), lo que estimula adicionalmente la formación de un excitón ligado a las vacancias de Cd—que en este rango de energía es un proceso superlineal [5]—, con lo cual se incrementa la probabilidad de recombinación radiativa de los pares  $e-h$  del excitón ligado, con un efecto que observamos como un crecimiento relativo de la línea de excitones ligados.

En la Fig. 2 se grafican en forma complementaria (círculos vacíos) los datos obtenidos por Cooper *et al.* [5], para CdTe monocristalino. Estos autores efectuaron igualmente mediciones en la región de resonancia cuyos puntos cubren un pequeño intervalo respecto al intervalo en el cual nosotros hemos realizado nuestras mediciones. Se muestra, por lo tanto, un buen acuerdo entre sus resultados y los nuestros en la región en que se está cerca del máximo del efecto de resonancia.

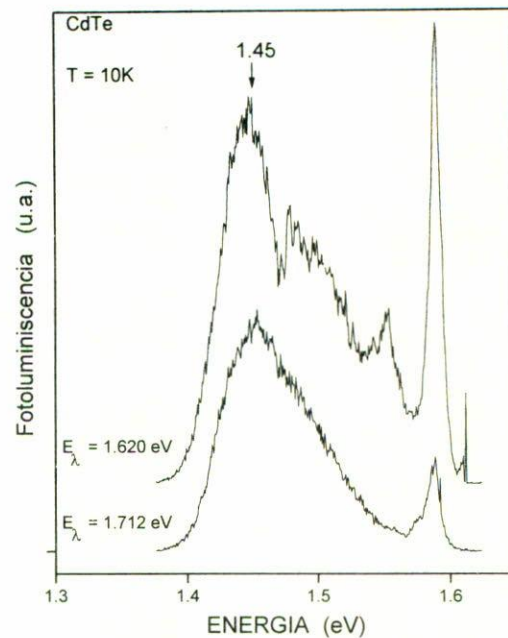


FIGURA 4. Estos espectros de FL muestran el desdoblamiento de la banda de defectos, que ocurre para una energía de fotoexcitación cercana a  $E_g$ , dentro de la región de resonancia de la línea excitónica.

En la Fig. 1, se puede observar que ocurre un ligero corrimiento del pico del excitón ligado en una región intermedia del rango de energía de fotoexcitación  $E_\lambda$ , debido probablemente a la presencia de una débil banda con un máximo localizado alrededor de 1.578 eV, como se indica con la letra BCA en el espectro correspondiente a  $E_\lambda = 1.700$  eV, en donde en particular se puede ver claramente esta banda. Esta banda ha sido anteriormente reportada por algunos autores [6–8, 10], quienes la han asociado con una transición radiativa de la banda de conducción a un nivel aceptor con una energía entre 1.573–1.574 eV, y cuyo origen no ha sido aún identificado. Sin embargo, para valores de  $E_\lambda$  cerca de  $E_g$ , el pico del excitón ligado es tal que su ancho medio es muy pequeño y su máximo corresponde al valor normal, de tal manera que no parece ser importante la contribución de esta banda en la región de resonancia.

Por otra parte, en la Fig. 1 se observa también que cuando la intensidad relativa de la línea de excitones ligados aumenta, aparece una banda angosta con energía del máximo en  $E = 1.554$  eV, banda que ha sido identificada como debida a transiciones radiativas de electrones de la banda de conducción a vacancias de Cadmio [9]. Este efecto de resonancia de las transiciones de banda a un nivel de defecto, débil en comparación con el de los excitones ligados, ha sido observado en material cristalino de CdTe, aunque de un nivel donador a la banda de valencia [5].

La banda con máximo en  $E = 1.45$  eV ha sido asociada a defectos nativos en CdTe cristalino y policristalino. En la Fig. 4 mostramos los efectos de la variación de la energía de fotoexcitación sobre esta banda. Como se puede apreciar, en

la región de resonancia esta banda se desdobra en dos, con separación de máximos del orden de  $\Delta = 40$  meV. Este resultado indicaría que la banda llamada de defectos, es una convolución de dos bandas, cada una asociada a un diferente nivel, muy probablemente asociados al mismo defecto, cuya naturaleza actualmente no queda aún clarificada.

#### 4. Conclusiones

Mediante la variación de la energía del fotón de excitación en experimentos de FL en películas delgadas policristalinas de CdTe, en el rango de energía de 1.719 eV a 1.620 eV, hemos logrado observar un efecto de resonancia en la línea de emisión asociada a excitones ligados a vacancias de Cd, efecto que ya se había reportado para materiales cristalinos de alta pureza [5].

En el mismo intervalo de energía de la resonancia excitónica, hemos detectado un débil efecto de resonancia en la línea de fotoluminiscencia de transiciones de electrones en la banda de conducción a vacancias de Cd, lo cual se explica por el aumento de la población de electrones en el fondo de la banda de conducción mediante el proceso ya señalado en el texto de este reporte. Nuestras medidas complementan igual-

mente la región de resonancia para  $E_\lambda > E_G$ , con aquellas determinadas por Cooper *et al.* [5].

Con este método de espectroscopía de excitación, en la región de resonancia de la emisión excitónica hemos observado un efecto de desdoblamiento de la banda de fotoluminiscencia asociada a defectos cuya naturaleza hasta el momento no hemos clarificado, quedando identificados dos niveles de defectos separados por  $\Delta E = 40$  meV.

Giles-Taylor *et al.* [10] definieron el inverso de  $I_E/I_D = 1/\rho$  como una medida de calidad del material semiconductor, de tal manera que un cristal es de mejor calidad en la medida en que  $\rho$  se hace menor que la unidad. A la luz de nuestros resultados, vemos que  $\rho$  varía entre 0.66 y 2.5 en el mismo material policristalino, lo cual hace ver que este criterio de calidad sólo es válido cuando la fotoexcitación está lejos de la región de resonancia.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido apoyado parcialmente por el CONACyT. Los autores expresan su agradecimiento a Angel Castañeda Mora por su ayuda en la realización de los experimentos y a Leticia Macías Navarro por la elaboración del manuscrito.

1. J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, J.M. Figueroa-Estrada, and O. Zelaya Angel, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 37.
2. C. Menezes, C. Fortmann, and S. Casey, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 709.
3. E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, (Academic Press, Orlando, 1985).
4. M. Voss, R.F. Leheny, and J. Shah, *Handbook of Semiconductors*, Vol. 2, (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, New York-Oxford, 1983).
5. D.E. Cooper, J. Bajaj, and P.R. Newman, *J. of Crystal Growth* **86** (1988) 544.
6. F.J. Bryant, D.H.J. Totterdell, and N.E. Hagstom, *J. Phys. C* **4** (1971) 641.
7. J.E. Espinoza *et al.*, *J. of Luminescence* **28** (1983) 163.
8. J. Krustok, V. Valdna, K. Hjelt, and H. Collan, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 1757.
9. J.M. Figueroa *et al.*, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 452.
10. N.C. Giles-Taylor *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** (1985) 76.