

Propiedades ópticas de películas delgadas de CdSe obtenidas por rocío pirolítico

A.M. Pérez González

Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla (UPAEP)
13 Pte 1927, Col. Santiago, 72160, Puebla, Pue. México,
e-mail: arllenemariana.perez@upaep.mx

C. Santiago Tepantlán

Universidad Politécnica de Tulancingo
Prolongación Guerrero 808 Col. Caltengo, 43626, Tulancingo, Hgo. México,
e-mail: cesar_mexico@hotmail.com

F. Renero Carrillo

Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE)
Luis E. Erro # 1, Santa María Tonantzintla, 72840, Puebla, México,
e-mail: paco@inaoep.mx

Recibido el 22 de febrero de 2006; aceptado el 19 de mayo de 2006

Presentamos las propiedades ópticas de películas delgadas de selenuro de cadmio (CdSe) obtenidas por el método de rocío pirolítico, a partir de la mezcla de selenosulfato de sodio (Na_2SSeO_3) y cloruro de cadmio (CdCl_2) en solución acuosa. Procesando los espectros de transmitancia de las películas de CdSe se obtienen los valores de índice de refracción, coeficiente de absorción y ancho de banda óptico. Los valores obtenidos son comparados con los valores obtenidos por los autores usando el método de evaporación térmica y con resultados reportados en la literatura.

Descriptores: Selenuro de cadmio; propiedades ópticas; ancho de banda óptica.

In this paper the optical properties of CdSe thin films obtained by spray pyrolysis are presented. The films are prepared by Sodium Selenosulphate (Na_2SSeO_3) and Cadmium Chloride (CdCl_2) mixing in aqueous environment. Optical parameters of the films (refractive index, absorption coefficient and optical bandgap) were calculated from transmittance spectra. The obtained values of the optical bandgap are compared with the result obtained by other deposition methods.

Keywords: CdSe; optical properties; optical gap.

PACS: 71.55.Gs; 78.66.-w; 78.20.Ci; 78.66.Hf

1. Introducción

El selenuro de cadmio (CdSe) es un compuesto semiconductor del grupo II-VI, ampliamente estudiado en los últimos años [1-3] debido a sus propiedades ópticas, las cuales lo hacen un material ampliamente usado en celdas solares, transistores, diodos emisores de luz, dispositivos electroluminiscentes, etc. [4-6].

Existen varios métodos para la preparación y obtención de películas de CdSe, como evaporación al vacío, CVD, rocío pirolítico, etc.; y está ampliamente reportado que tanto las propiedades ópticas como las eléctricas dependen fuertemente del método de depósito [6-8].

En este trabajo se presentan las propiedades ópticas de las películas de CdSe obtenidas por rocío pirolítico. Reportamos las curvas de índice de refracción y coeficiente de absorción obtenidas a partir de los espectros de transmitancia y hacemos una discusión de estos resultados en comparación con los obtenidos para muestras depositadas por el método de evaporación térmica.

2. Detalles experimentales

Las muestras de CdSe fueron depositadas sobre vidrios Corning usando el método de rocío pirolítico [9, 10] en sustrato

soportado horizontalmente. Como soluciones reaccionantes se usaron selenosulfato de sodio y cloruro de cadmio disueltos en agua en razón 1:3. La temperatura del sustrato T_S fue fijada en 200, 300 y 400°C con precisión de $\pm 2^\circ\text{C}$. Como gas portador se empleó aire, con flujo de 5 l/min. La razón de rociado empleada fue de 10 cm^3/min en intervalos de tiempo de 1s alternados por 60s de espera para evitar daños por efectos térmicos en las muestras.

El espesor de las muestras fue medido usando un perfilómetro de contacto Tencor Instruments modelo 200. La medición se realizó a todas las muestras, tomando 10 mediciones en cada caso para obtener el valor medio, el cual es reportado en la Tabla I.

La estructura de las películas fue analizada por la técnica de XRD, usando equipo X Bruker AXS D8 Advance, con longitud de onda $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ de $\text{Cu K}\alpha$, energía de 40 kV y 30 mA de corriente. La morfología de las películas fue determinada por medio de microscopía de fuerza atómica. Los espectros de transmisión fueron medidos usando un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz Spectronic Unicam modelo UV 300, el cual realiza la medición en el intervalo de 190 a 1100 nm.

TABLA I. Espesor de las muestras de CdSe obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato.

Muestra	Espesor (nm)	Espesor (nm)	Espesor (nm)
	$T_S=200^\circ\text{C}$	$T_S=300^\circ\text{C}$	$T_S=400^\circ\text{C}$
01	522	289	103
02	528	285	127
03	520	280	104
04	523	282	97
05	526	278	93
06	524	284	111
07	525	280	127
08	528	279	129
09	527	283	101
10	524	281	110

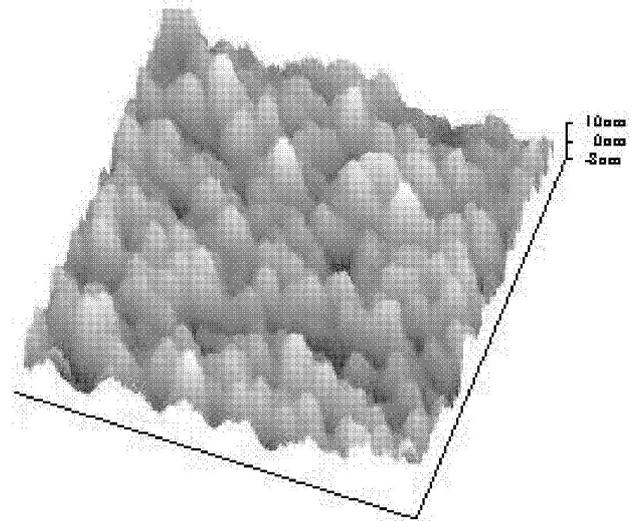


FIGURA 3. Imagen de AFM de CdSe, muestra obtenida a 300°C .

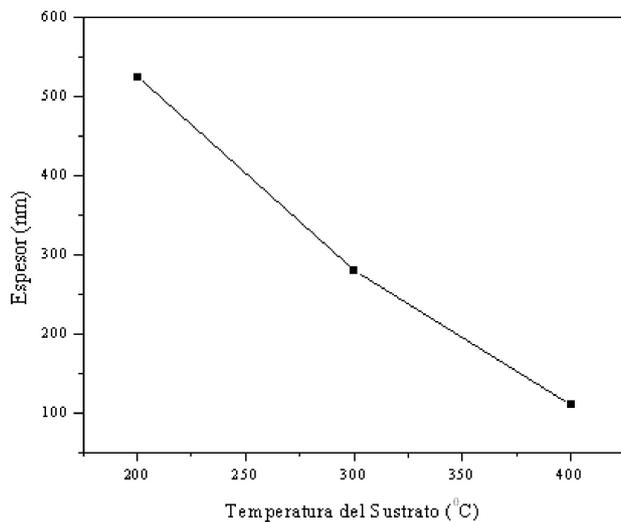


FIGURA 1. Espesor de las películas de CdSe en función de la temperatura del sustrato.

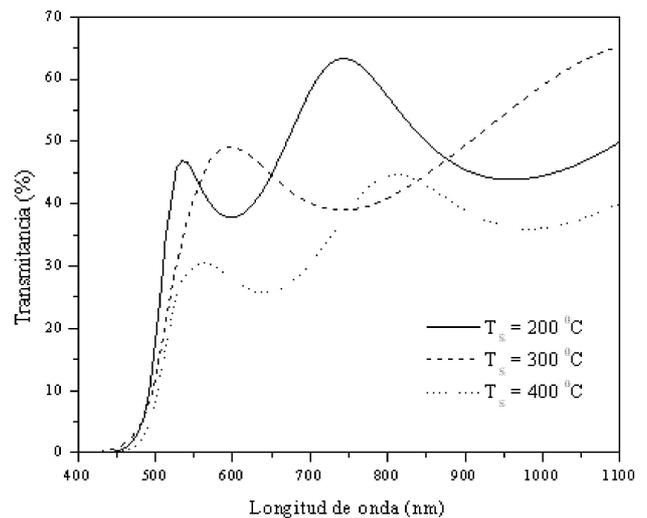


FIGURA 4. Espectros de transmitancia del CdSe para cada temperatura de sustrato.

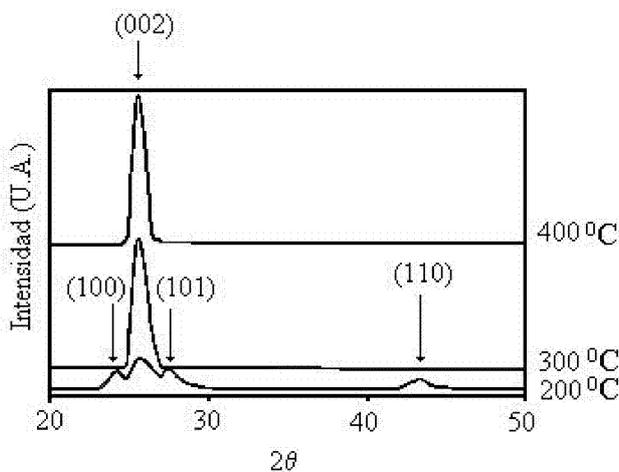


FIGURA 2. Difractograma de películas de CdSe obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato.

3. Discusión de los Resultados

La Tabla I muestra el espesor obtenido para cada muestra estudiada en función de la temperatura de depósito, como puede observarse con el aumento de la temperatura disminuye el espesor de la muestra aunque esta variación no es lineal (ver Fig. 1).

El patrón de difracción de rayos-X es mostrado en la Fig. 2, donde se evidencia el carácter policristalino de las muestras y la estructura hexagonal o *würtzite* característica del CdSe. Las películas están orientadas en el plano paralelo al sustrato (002), este resultado es repetitivo en trabajos reportados por otros autores [7,8].

La Fig. 3 muestra una imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) de una muestra de CdSe depositada en sustrato a 300°C , donde se muestra la estructura policristalina

de la misma, y el tamaño similar de los granos que la conforman. La rugosidad de la superficie de la película varía entre 2 y 8 nm, este resultado fue similar para todas las muestras analizadas. El tamaño de los cristales aumenta con la temperatura del sustrato, tal como reportan Baban y colaboradores en la Ref. 8.

La Fig. 4 muestra los espectros de transmitancia medidos, la escala de longitudes de onda se redujo de 400 a 1100 nm, porque entre 190 y 400 nm la transmitancia de las películas es cero; en éste intervalo la absorción del CdSe es fuerte, por lo que no se logra detectar radiación transmitida a través de las muestras estudiadas.

A partir del espectro de transmisión se determinaron los parámetros ópticos de las películas de CdSe (coeficiente de absorción e índice de refracción) usando el método de Swanepoel [11]. La transmisión de una película delgada viene dada por

$$T = \frac{A\tau}{B - C\tau \cos \varphi + D\tau^2}, \tag{1}$$

donde, d es el espesor de la película y

$$\begin{aligned} A &= 16n^2n_s, \\ B &= (n + 1)^3 (n + n_s^2), \\ C &= 2 (n^2 - 1) (n^2 - n_s^2), \\ D &= (n - 1)^3 (n - n_s^2), \\ \varphi &= 4\pi nd/\lambda, \\ \tau &= \exp(-\alpha d). \end{aligned} \tag{2}$$

El índice de refracción del sustrato fue determinado a partir del espectro de transmisión de un vidrio Corning sin película depositada, éste fue $n_s = 1.497$.

Las franjas de interferencia se obtienen cuando $\cos \varphi = \pm 1$, o

$$2nd = m\lambda, \tag{3}$$

donde m es un número entero para los máximos y un múltiplo de un medio para los mínimos. Las envolventes a los máximos y los mínimos están dadas por

$$\begin{aligned} T_M &= \frac{A\tau}{B - C\tau + D\tau^2}, \\ T_m &= \frac{A\tau}{B + C\tau + D\tau^2}, \end{aligned} \tag{4}$$

y a partir de ellas se puede encontrar la dependencia del coeficiente de absorción y el índice de refracción con la longitud de onda.

El índice de refracción como función de la longitud de onda es mostrado en la Fig. 5. Se graficó el valor medio de las curvas obtenidas para cada muestra. El valor obtenido es mayor al encontrado por los autores para muestras del mismo material obtenidas por evaporación térmica a iguales temperaturas de depósito, en este último caso los valores de

TABLA II. Parámetros ópticos para el CdSe calculados a partir del modelo del oscilador simple.

T_s (°C)	E_0 (eV)	E_d (eV)
200	3.032	13.00
300	3.022	15.11
400	2.760	16.61

TABLA III. Ancho de banda óptico en función de la temperatura del sustrato.

Muestra	E_g (eV)	E_g (eV)	E_g (eV)
	$T_S=200^\circ\text{C}$	$T_S=300^\circ\text{C}$	$T_S=400^\circ\text{C}$
01	1.720	1.685	1.668
02	1.726	1.688	1.672
03	1.723	1.683	1.670
04	1.720	1.685	1.669
05	1.725	1.689	1.671
06	1.719	1.682	1.670
07	1.721	1.686	1.668
08	1.727	1.685	1.672
09	1.719	1.689	1.670
10	1.725	1.684	1.672

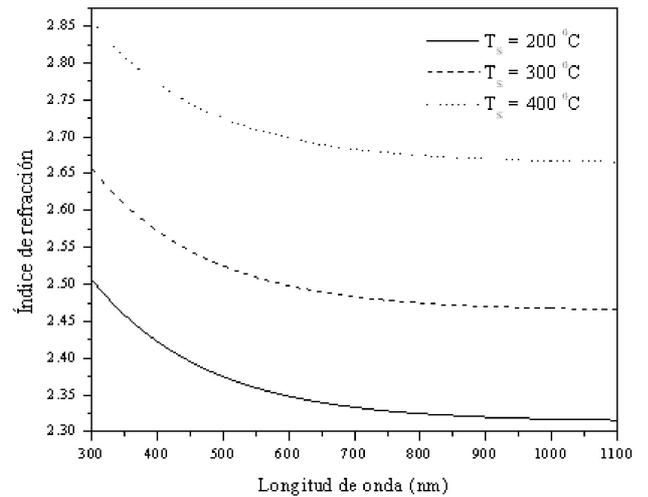


FIGURA 5. Índice de refracción en función de la longitud de onda para cada temperatura de sustrato.

índice de refracción obtenidos variaron entre 2.51 y 2.28 para $\lambda=300$ nm. Es de suponer que esto es debido a que la composición de las muestras no es igual en ambos procesos de depósito.

La dispersión normal del índice de refracción puede ser descrita por el modelo del oscilador simple, realizando un ajuste de acuerdo al modelo propuesto por Wemple and Di Domenico [12]:

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (h\nu)^2}, \tag{5}$$

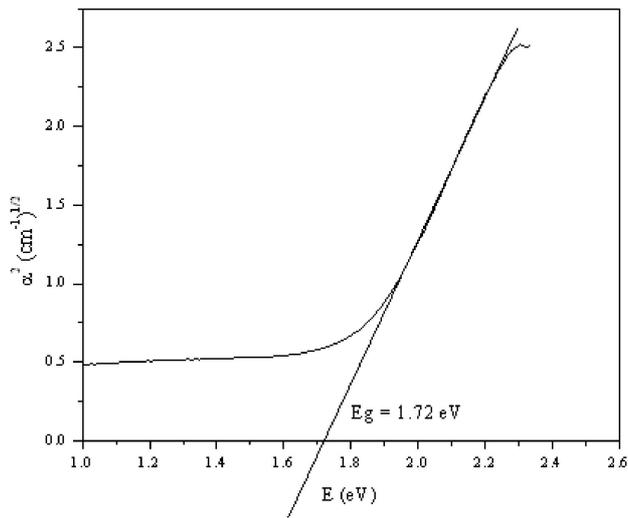


FIGURA 6. $(\alpha h\nu)^2$ contra energía del fotón.

donde E_0 es la energía del oscilador simple, E_d es la energía de dispersión y $h\nu$ es la energía del fotón. Los valores calculados para estos parámetros son mostrados en la Tabla II. Es reportado que para cristales simples el valor de la energía de dispersión es de alrededor de 20 eV [12], sin embargo nosotros hemos obtenido valores más bajos para nuestros policristales, en concordancia con lo reportado en [7,8].

El coeficiente de absorción puede ser calculado a partir de la expresión

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}. \quad (6)$$

La absorción puede ser debida a transiciones permitidas directas, descritas por la relación

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (7)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente y E_g es la energía del gap, A es un parámetro característico.

En la Fig. 6 se muestra una gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ contra energía, donde se puede observar la naturaleza directa de las transiciones en el CdSe, y además se determina el valor de E_g

a partir de extrapolar la parte lineal de la curva a $(\alpha h\nu)^2=0$. Para las muestras estudiadas el valor del ancho de banda óptico es reportado en la Tabla III. Nuevamente este valor difiere del obtenido en muestras depositadas por evaporación térmica, para las cuales se obtuvieron valores de 1.67 eV.

Si calculamos la relación entre el ancho de banda óptico y la energía del oscilador, se obtienen los valores de 1.76, 1.79 y 1.65 para las respectivas temperaturas de 200, 300 y 400°C; ligeramente menor a 2 que es el valor de la relación entre estos dos parámetros.

4. Conclusiones

El trabajo aquí reportado puede ser resumido en los siguientes puntos:

- Se han obtenido películas delgadas de CdSe usando el método de rocío pirolítico.
- Las muestras obtenidas muestran una estructura policristalina, con granos de similar tamaño.
- A partir del espectro de transmitancia de las muestras fue determinado el índice de refracción de las mismas y el valor del ancho de banda óptico, así como su dependencia con la temperatura del sustrato.
- El índice de refracción muestra una dispersión normal que puede ser descrita por el modelo del oscilador simple.
- Un ancho de banda óptico directo fue observado con valores que varían entre 1.72 y 1.67 eV a medida que la temperatura del sustrato aumenta de 200 a 400 °C.
- Los resultados obtenidos son diferentes a los encontrados por los autores de este trabajo en estudios previos del CdSe, obtenido por evaporación térmica. Es presumible cambios en la composición de la aleación, pero esto debe ser corroborado en estudios posteriores de análisis químico.

1. W. Shan, J.J. Song, H. Luo y J.K. Furdyna, *Phys. Rev.* **50** (1994) 8012.
2. R.N. Bhargava, D. Gallager, X. Hong y A. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 416.
3. D.M. Young, E. Runge, M. Ziegler y H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* **49** (1994) 7424.
4. A. Van Calster, J. Vanfleteren, I. De Rycke y J. De baets, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 3282.
5. K.L. Chopra, *Thin film phenomena* (New York: McGraw Hill, 1969).
6. R. Bhargava, *Propeties of wide bandgap II-VI Semiconductors* (London: INSPEC, 1997).
7. C. Baban, G.G. Rusu, I.I. Nicolaescu y G.I. Rusu, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 7687.
8. C. Baban, G.G. Rusu y P. Prepelita, *J. of Optoelectronics and Advanced Materials* **7** (2005) 817.
9. C.M. Rouleau y D.H. Lowndes, *Appl. Surf. Sci.* **418**(1998) 127.
10. M. Ohishi, M. Boneta, H. Saito, H. Sawanda y S. Mori, *J. Cryst. Growth* **57** (1999) 184.
11. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16** (1983) 1214.
12. S.H. Wemple y M. Di Domenico, *Phys. Rev. B* **3** (1971) 1338.