

ESTUDIOS POR FOTORREFLECTANCIA Y AUGER DE LA REACTIVIDAD DE PELICULAS DE CdTe SOMETIDAS A FLUJOS DE Zn o Se

RESUMEN

Se presentan los resultados obtenidos de la caracterización óptica por medio de la técnica de Fotorreflectancia (FR) y Auger de heteroestructuras de CdTe/GaAs crecidas por *epitaxia de haces moleculares (Molecular Beam Epitaxy, MBE)*. Las películas de CdTe fueron crecidas sobre sustratos de GaAs con espesores nominales de 100 Å. Cada una de estas películas fue expuesta separadamente a flujos de Zn o Se. El cambio en la forma de línea y el incremento de la señal en los puntos críticos E_0 y $E_0+\Delta_0$ en el espectro de FR del GaAs es un indicativo de la reactividad que se presenta en la superficie de la heteroestructura de CdTe/GaAs.

PALABRAS CLAVES: *Fotorreflectancia, Auger, Caracterización óptica, Materiales electrónicos, CdTe.*

ABSTRACT.

It presents the results obtained of the optical characterization by means of Photoreflectance and Auger of CdTe/GaAs(001) heterostructures grown by molecular beam epitaxy (MBE). CdTe films were grown on GaAs substrates with thickness around 100 Å. each one of these films was exposed to a Zn or Se flux separately. The changes in the lineshape of the photoreflectance, as well as the increase in the critical points E_0 and $E_0+\Delta_0$ intensity in GaAs spectrums are indicating the reactivity in the CdTe/GaAs- heterostructure surface.

KEYWORDS: *Photoreflectance, Auger, Optical characterization, Electronic materials, CdTe*

1. INTRODUCCIÓN

El CdTe es un semiconductor con una energía de la banda prohibida de $E_g = 1.5$ eV, esto lo hace atractivo para ser utilizado en la fabricación de celdas solares [1]. También juega un papel importante en el desarrollo de materiales no lineales para aplicaciones de dispositivos de alta rapidez tales como: interruptores ópticos, amplificadores y conversores de frecuencia, esto debido al factor electro-óptico, que es cerca de tres veces mayor que los correspondientes semiconductores III-V [[2], [3]]. El CdTe es base de dispositivos utilizados como limitadores de potencia [4], además, el CdTe y sus semiconductores ternarios relacionados son parte integrante de dispositivos tales como celdas solares y fotodetectores principalmente en el infrarrojo. El ZnSe y los semiconductores relacionados como el ZnCdSe son utilizados en la fabricación de dispositivos emisores de luz en la región azul-verde. El interés de estos dispositivos optoelectrónicos emisores de luz, surgió debido a la acción láser en pozos cuánticos de ZnSe/ZnCdSe. Los pozos cuánticos constituyen la región activa de los dispositivos emisores de luz [5], resultados estos que fueron seguidos por la fabricación exitosa del primer diodo láser en el azul-verde [6]. Existe el interés en la fabricación de pozos cuánticos con heteroestructuras ZnSe/CdTe como región activa de los

Fecha de recepción: 31 Enero de 2005
Fecha de aceptación: 17 Marzo de 2005

CARLOS VARGAS HERNANDEZ

Profesor Asociado
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
cvargas@nevado.manizales.unal.edu.co

FRANCY NELLY JIMENEZ G.

Ingeniera Química
Estudiante de Maestría en Física
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
Universidad Autónoma de Manizales
jufra25@hotmail.com.co

JESUS FABIAN JURADO

Profesor Asociado
Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
jjurado@nevado.manizales.unal.edu.co

dispositivos emisores. En los crecimientos de CdTe sobre GaAs y ZnSe sobre CdTe la dificultad se presenta en el enorme desacople de las constantes de red de 14.6% y 12.6% respectivamente; parámetros que ocasionan problemas de tipo estructural en la interfaz. Los espesores críticos de de las heteroestructuras tales como ZnSe/GaAs y CdTe/GaAs(100) son respectivamente ~1700 Å y 6-7 Å, y el espesor crítico de ZnSe/CdTe es del mismo orden que el sistema CdTe/GaAs(100).

En los últimos 20 años se han publicado solamente dos trabajos con respecto al sistema ZnSe/CdTe [7], [8], donde se estudian las propiedades fotoeléctricas y se reportaron estudios de fotoemisión para determinar la discontinuidad de las bandas. También se realizaron estudios de rayos X y de Microscopía Electrónica de Transmisión que reportaron que el crecimiento de CdTe sobre ZnSe fue en la dirección [111]. En ninguno de estos trabajos el sistema ZnSe/CdTe fue crecido sobre GaAs. En este trabajo nos enfocamos en el estudio de la reactividad en la superficie del CdTe por medio de la técnica óptica de FR cuando se expone a flujos de Zn o Se de manera separada. Las películas y el sustrato fueron monitoreado in-situ mediante la técnica de Difracción de electrones de alta energía (*Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED*)

2. CONTENIDO

2.1 Rheed (Reflection High Energy Electron Diffraction):

La técnica de difracción de electrones de alta energía, es una de las herramientas más útiles y empleadas para monitorear in-situ el crecimiento y con la que se puede obtener información de la morfología de la superficie y de la cinética del crecimiento así como lograr la calibración de las velocidades de crecimiento. El montaje experimental de *RHEED* consiste en tres partes, una parte constituye la generación y colimación de los electrones y se compone de un cañón de electrones de alta energía 10 a 30 KV que son colimados y enviados en ángulo rasante de entre $1-3^\circ$ hacia la superficie de la muestra. La segunda parte la constituye la muestra en estudio que es el sustrato o la película que ha crecido o esta creciendo sobre este. La tercera parte corresponde a la detección de la señal de electrones reflejo difractados que se impactan en una pantalla fosforescente que se coloca al otro extremo del cañón de electrones y en ella se produce un patrón de difracción que corresponde a la información de la muestra en análisis que consiste en puntos brillantes y/o líneas. El hecho de que la incidencia sea a ángulos pequeños permite que la transferencia de momento sea prácticamente cero en la dirección normal al sustrato y la penetración del haz sea de unas 2 monocapas aproximadamente, esto hace que sea una técnica no perturbativa del crecimiento.

2.2 Auger: Cuando se bombardea una superficie sólida con un haz de electrones primarios tienen lugar varios tipos de interacciones con la materia, dentro de los cuales resulta la emisión de electrones secundarios. Estos electrones secundarios no dependen del valor de la energía de los electrones primarios. En el proceso Auger se hacen incidir electrones o fotones que interaccionan con el material y producen un estado vacío liberando un electrón. Otro electrón menos ligado ocupa el nivel vacío de la capa interior dejado por el electrón primario y sede su energía a un segundo electrón el cual es emitido dejando el átomo doblemente ionizado. Estos electrones secundarios se denominan electrones Auger.

2.3 Fotorreflectancia: La espectroscopia óptica es una de las herramientas más potentes usada ampliamente en los últimos años para el estudio de las estructuras electrónicas y fonónicas en semiconductores, el crecimiento en el uso de este tipo de espectroscopia se atribuye al rápido desarrollo de las técnicas de medición óptica tales como láseres de alta potencia, láseres sintonizables, monocromadores de alta resolución, detectores de alta sensibilidad en diferentes longitudes de onda, sistemas de detección controlados vía computadora, y los perfeccionamientos en la sensibilidad y en la reducción del tiempo de medida, estas nuevas técnicas permiten detectar muy débiles respuestas ópticas. Al producir una variación en la reflectancia óptica de la muestra la perturbación produce un cambio

en la intensidad reflejada. Se utiliza para el análisis de muestras delgadas y volumétricas, siendo una técnica de alta resolución que determina la energía de los puntos críticos en la estructura de bandas del material, puntos tales como E_0 , $E_0 + \Delta_0$ y E_1 , $E_1 + \Delta_1$. También es útil porque nos permite monitorear in-situ el crecimiento de las muestras ya que la técnica es muy sensible a las propiedades y cambios superficiales. Es de anotar que la energía del haz de luz empleada es superior a la energía de la banda de absorción del material.

3. DETALLES EXPERIMENTALES

Las películas de *CdTe* de 100\AA de espesor nominal se crecieron en un sistema *RIBER 32P* por epitaxia de haces moleculares sobre sustratos de *GaAs* semi-aislantes con orientación $[001]$. En la preparación previa de la superficie de los sustratos se usaron tratamientos químicos *ex-situ* y tratamientos térmicos in-situ en la cámara reactor, en un ambiente de ultra-alto vacío (10^{-11} torr). El tratamiento químico empleado fue el de H_2SO_4 en una relación de volumen 3:1:1 de H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O , donde el sustrato es introducido en esta solución con un tiempo de ataque de 1 minuto y 30 segundos para luego realizar un enjuague final en agua deionizada en un periodo de tiempo de 10 minutos. El objetivo de los tratamientos químicos es remover los óxidos viejos y formar especies de óxidos frescos que puedan ser eliminados fácilmente por medio del tratamiento térmico *in-situ* a una temperatura T_s alrededor de 550°C .

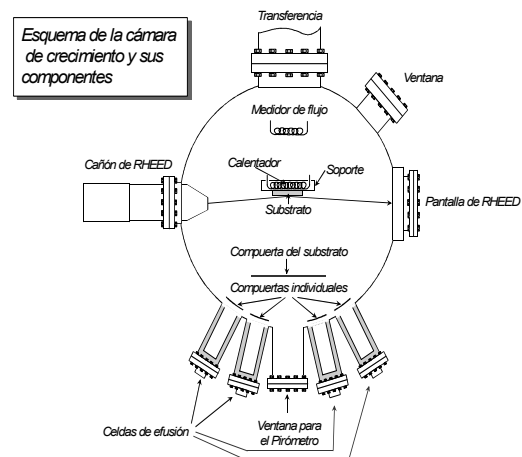


Figura 1. Esquema experimental de la cámara reactor con las correspondientes celdas de efusión y la ubicación del cañón *RHEED*

Cuando la capa de óxido es removida de la superficie del sustrato se observa un patrón *RHEED* bien definido y brillante de líneas, indicando que estas son las condiciones de una superficie del sustrato lista para el crecimiento [9]. Para los crecimientos de las películas de *CdTe* sobre *GaAs*, se evapora el *CdTe* desde la celda de efusión a una presión equivalente de 1×10^{-6} torr. Este

flujo de átomos de *CdTe* se deposita sobre el *GaAs* que se encuentra a una temperatura de crecimiento de 260 °C. En la figura 1 se ilustra el diagrama experimental de la cámara de crecimiento y la disposición del *RHEED*. Los crecimientos de estas heteroestructuras fueron monitoreados in-situ por *RHEED*, observándose la reconstrucción (001)(2x1), como se ilustra en la figura 2.

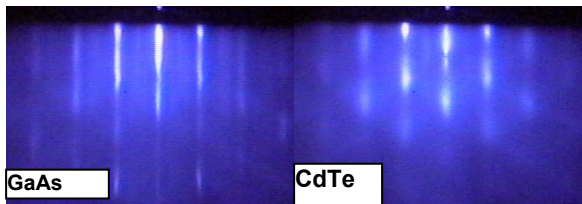


Figura 2. Patrones RHEED para el sustrato y la película de CdTe

En la *FR*, como fuente de excitación se ha empleado la luz proveniente del monocromador, esta luz se hace incidir en la muestra y simultáneamente incide la luz del láser que es pulsada por un obturador mecánico, esta luz pulsada del láser modula las bandas en la superficie y en las interfaces. La señal modulada es recogida por un dispositivo *PIN*, que hace las veces de detector, y es enviada al amplificador lock-in, el amplificador compara esta señal con la señal de referencia a 137 Hz de la luz pulsada del láser y registra la intensidad respectiva. Esta intensidad de la señal junto con la señal proveniente del control del monocromador, que es registrada en longitudes de onda, es enviada a la computadora vía una tarjeta de adquisición de datos para obtenerse el espectro respectivo. La figura 3 ilustra el respectivo montaje experimental.

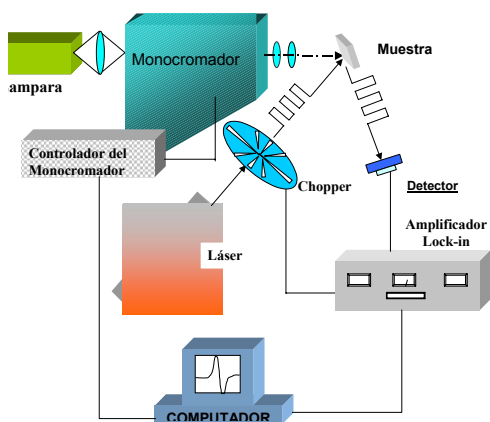


Figura 3. Montaje experimental de la técnica de Fotorreflectancia

El mecanismo de la fotorreflectancia es la modulación del campo eléctrico superficial o en la interfaz por medio de la generación de pares electrón-hueco (*PEH*). Estos *PEH* se generan cuando se hace incidir sobre la muestra la luz moduladora del láser y pueden seguir los procesos de recombinación, como lo son: la termalización de los

portadores fotogenerados, la difusión de los portadores, la recombinación radiativa de *PEH*. Pero en la técnica de fotorreflectancia la señal que se observa es la reflectividad modulada y en ella intervienen los portadores que pueden modular las bandas.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos previamente mediante el análisis de *AES* (Auger Electron Spectroscopy) (figura 4) y de *RHEED* (Figura 2) de las muestras de (100Å)*CdTe/GaAs* expuestas a flujos separados de *Zn* y *Se*, indicaron la presencia de reacciones químicas en la superficie del *CdTe* [[10] , [11]]. Los espectros *RHEED* de las películas de *CdTe* muestran la reconstrucción (001)(2x1) característica de crecimientos ricos en *Te* y sus líneas en las etapas iniciales del crecimiento se acercan ligeramente indicando la relajación de las tensiones entre las constantes de red durante el crecimiento [12] . Los espectros de *FR* de la película de *CdTe* no muestran señal debido a su espesor reducido. Las heteroestructuras de *CdTe/GaAs* con espesores de *CdTe* de 100Å sometidas a flujos de *Se* y *Zn* separadamente mostraron una variación en la intensidad de las transiciones $E_0+\Delta_0$ y E_1 de las señales correspondientes al *GaAs* que indican la reactividad en la superficie de la película de *CdTe* tal como se muestra en la figura 5. Esto se explica debido a que los puntos críticos de alta energía son más sensibles a la superficie, es decir, en una superficie de mala calidad estos puntos críticos no se aprecian. Los ajustes de las líneas de fotorreflectancia se realizaron utilizando la forma de línea de la tercera derivada de Aspnes [13] .

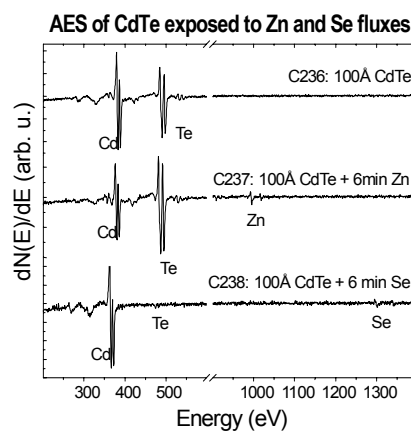


Figura 4. Espectros Auger de las películas de CdTe, y CdTe sometidas a flujo de Se o Te por separado. (Resultado reportado en la referencia 11).

En la figura 5 se muestran los espectros de fotorreflectancia tanto del sustrato *GaAs* empleado en los crecimientos, así como también, de las heteroestructuras *CdTe/GaAs* con películas de *CdTe* de espesor nominal de 100 Å. En los espectros se observan las transiciones E_0 , $E_0+\Delta_0$ y E_1 , para el *GaAs* con valores alrededor de 1.42, 1.76 y 2.92 eV respectivamente. Se muestran ligeras

modificaciones de la forma de línea E_0 de la señal del $GaAs$, con el depósito del $CdTe$. Una característica importante de estos espectros es que los puntos críticos del $GaAs$ se hacen más notables cuando se ha depositado la película de 100 Å de $CdTe$, esto debido a que el espesor de la película es grande comparado con la longitud de salida de los fotones de las transiciones $E_0+\Delta_0$ y E_1 . La observación de $E_0+\Delta_0$ y E_1 alrededor de 1.76 y 2.92 eV indican que los centros de recombinación no radiativos presentes en la superficie del $GaAs$ producidos por los óxidos se han minimizado debido al depósito de la película de $CdTe$ que actúa como una capa protectora. Para las heteroestructuras de $CdTe/GaAs$ con espesor de la película de $CdTe$ de 100 Å y sometidas por separado a un flujo de Se y Zn , observamos que se incrementa la intensidad de los puntos críticos E_1 y $E_1+\Delta_1$ de manera apreciable para la película de $CdTe$ sometida a un flujo de Zn , mientras que la señal de estos puntos críticos desaparece cuando la película de $CdTe$ es sometida a un flujo de Se , resultados que están de acuerdo con los reportados por *AES*. Esto es un indicativo de la reactividad que se obtiene entre el Te y el Se .

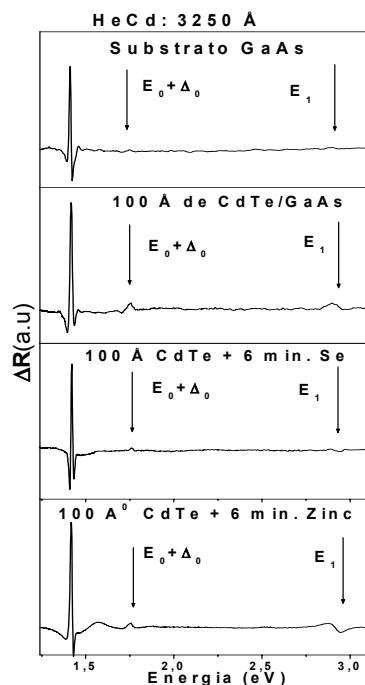


Figura 5. Espectros de *FR* para $GaAs(100):Cr$, y para las películas de $CdTe/GaAs$ expuestas a un flujo de Zn y otra a un flujo de Se .

4. CONCLUSIONES

Los resultados del análisis de los puntos críticos por medio de fotoreflectancia mostraron que es una técnica útil en la determinación de reacciones superficiales. Resultados que están de acuerdo con los reportados previamente por *AES*. El análisis de *FR* de estas muestras durante el crecimiento mostraron la presencia de reacciones químicas en la interfaz $CdTe/ZnSe$. La

heteroestructura creció en la dirección $[100]$, como lo demuestran los patrones de *RHEED*. Se observaron claramente las transiciones E_0 , $E_0+\Delta_0$ y E_1 del $GaAs$, para las muestras donde se ha depositado una película de $CdTe$ de 100 Å, sugiriendo la protección de la superficie del $GaAs$ por el $CdTe$. El $CdTe$ de acuerdo a estos resultados muestran una posible aplicación tecnológica; como por ejemplo, el ser usado como una ventana protectora para el $GaAs$. La reactividad química de la interfaz $CdTe$ con Se produce que la película sea consumida mientras que la reactividad química del $CdTe$ con el Zn produce una interfaz graduada del tipo $Zn_{1-x}Cd_xTe$. Esta reactividad produce desorden en la superficie de tal forma que la señal de los puntos críticos $E_0+\Delta_0$ y E_1 no se puede apreciar.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, *Fundamentals of solar cells*, academic press, 1983
- [2] R. Triboulet, E. Rsepka, A. Aoudia, G. Martel, and J. Y. Moisan, *Proc. SPIE*, 3178, 22(1997).
- [3] A. Y. Hamad, and J. P. Wicksted, *J. Appl. Phys.* 79, 3816(1996).
- [4] S. B. Trivedi, R. J. Chen, K. Grasza, S. W. Kutcher, G. V. Nathan, W. H. Steier, D. Bacher, S. Guha, and P. Hood, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 479,179(1998).
- [5] H. Jeon, J. Ding, A. V. Nurmikko, H. Luo, N. Samarth, J. K. Furdyna, W. A. Bonner and R. E. Nahory. *Appl. Phys. Lett.* 57, 2413(1990).
- [6] M. A. Hasse, J. Qiu, J. M. DePuydt and H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 59, 1272(1991).
- [7] A. P. Belyaev, K. A. Toshkhodzhaev, I. P. Kalinki, *Inorganic Materials*, 28 (1992) 1257-1258
- [8] A. J. Nelson, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 2537-2540
- [9] I. Hernández-Calderón, E. López, J. Luyo, M. Melendez-lira, O. P. of Melo, P. Díaz, L. Hernández, J. Sources, R. León, H. Sitter, *J. Crystal. Growth* 175, 571(1997).
- [10] F. S. Aguirre Tostado, Tesis de Maestría 1998, CINVESTAV-IPN, México
- [11] I. Hernández-Calderón, F. S. Aguirre-Tostado, C. Vargas-Hernández, E. López-Luna and O. De Melo. Second proceeding the International Workshop, La Habana-Cuba.
- [12] C. Vargas-Hernandez, XVIII Congreso Mexicano de Ciencias de Superficies y Vacío, Pto. Vallarta. Sep. de 1998
- [13] D. E. Aspnes, *Surf. Sci.* 37, 418(1973).

6. AGRADECIMIENTOS

*Este trabajo fue parcialmente apoyado por COLCIENCIAS. *CVH* desea manifestar los agradecimientos al DIMA por el apoyo brindado mediante el proyecto de investigación número 20201003183.