

**"PELICULAS SEMICONDUCTORAS TERNARIAS CRECIDAS POR EVAPORACION
MEDIANTE LASER PULSADO DE ALTA INTENSIDAD"**

G. Contreras-Puente¹, A. Compaan² y A. Aydinli³

1. Escuela Superior de Física y Matemáticas del I.P.N. Edif. 9, U.P.A.L, 07738, Mexico, D. F.
2. Universidad de Toledo, Ohio, 43606, E.U.A.
3. Universidad de Hacettepe, Ankara Turquia

RESUMEN

Se presenta un estudio de caracterización de películas delgadas de $ZnSe_xTe_{1-x}$ y $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crecidas sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de evaporación por laser excimero pulsado de XeCl. Las medidas de absorción óptica muestran un curvamiento en la brecha prohibida fundamental en ambos compuestos, similar a lo observado en monocristales. Los estudios de espectroscopia Raman muestran que la dinámica de red es característica de vibración unimodal para $ZnSe_xTe_{1-x}$ en tanto que un comportamiento bimodal se obtiene para el compuesto $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

INTRODUCCION

Muchas técnicas novedosas para crecimiento de películas delgadas han sido desarrolladas en los últimos años, desde las muy costosas y sofisticadas como la de epitaxia por haces moleculares (MBE) hasta aquellas de crecimiento por evaporación convencional. El desarrollo de estas técnicas es motivado obviamente por el indiscutible potencial de aplicación científica y tecnológica de las películas delgadas, sean estas metálicas, semiconductoras ó aislantes y con calidad desde amorfa, policristalina hasta epitaxial.

Los propósitos de este trabajo es dar a conocer la técnica de crecimiento por laser pulsado de alta intensidad y presentar los primeros resultados de caracterización por absorción óptica, difracción de rayos x, microscopia electrónica de barrido y espectroscopia Raman de películas semiconductoras ternarias de $ZnSe_xTe_{1-x}$ y $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crecidas mediante esta técnica.

Estos compuestos ternarios tienen una brecha prohibida fundamental (E_g) variable que depende de la composición y son interesantes asimismo por sus propiedades eléctricas y ópticas. Sus aplicaciones residen fundamentalmente como dispositivos emisores de luz, como películas componentes de celdas solares en tandem y como sustratos para

crecimiento ulterior de películas en base a compuestos II-VI [1].

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El sistema de evaporación por laser pulsado (ELP) de alta intensidad se muestra en la fig. 1. Un laser excimero de XeCl mca. Questek 2400 se operó típicamente con pulsos de 30 mJ, los cuales fueron ligeramente enfocados sobre la superficie oscilante del blanco, y con una duración de 30nseg por pulso a una longitud de onda de 308 nm. La densidad de energía por unidad de área cayendo sobre el blanco fue de aproximadamente $2.5J/cm^2$, para ambos compuestos ternarios.

Tanto el sustrato como el blanco se encontraron siempre en condiciones de alto vacío (5×10^{-6} Torr). Los sustratos fueron calentados durante la deposición y enfriados a temperatura ambiente en una atmósfera de argón después de efectuada la misma. La razón típica de deposición, a temperatura de sustrato de $300^\circ C$, fue de aproximadamente $1\text{Å}^3/\text{pulso}$, lo cual produjo películas con buena calidad óptica. Los blancos se elaboraron mezclando las cantidades apropiadas de polvo de los compuestos binarios de alta pureza correspondiente y, empastillando con una prensa a una presión de 3×10^8 Pascales.

El fenómeno de evaporación se lleva a

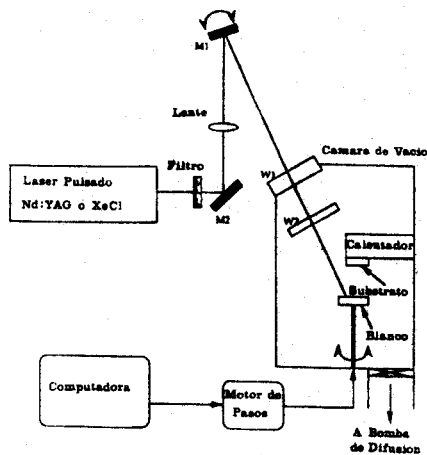


Figura 1.- Esquema diagramático del sistema de crecimiento de películas delgadas por laser pulsado de alta intensidad.

cabo fundamentalmente en tres pasos: i) interacción del haz del laser con la superficie del sustrato, en donde se logran alcanzar temperaturas superiores a la de evaporación del material; ii) formación y expansión de plasma inducido por el laser; iii) expansión adiabática del plasma, lo cual lleva finalmente a una deposición del material sobre el sustrato. Remitimos al lector interesado a las referencias correspondientes, que ya han descrito en detalle dicho fenómeno [2,3].

Las películas de una micra de espesor en promedio fueron crecidas sobre vidrio Corning 7059. Para el sistema ternario $ZnSe_xTe_{1-x}$ fueron crecidas 5 películas con composición en x de 0.0, 0.29, 0.57, 0.85, 1, en tanto que para el sistema $Cd_{1-x}Zn_xTe$ se crecieron películas de composición 0.0, 0.08, 0.26, 0.51, 0.63, 0.80, 1.0.

Las películas fueron caracterizadas por absorción óptica para determinar E_g ; los estudios de la constante de red y dirección de crecimiento preferencial se llevaron a cabo mediante difracción de rayos - X. Para las mediciones de espectroscopía Raman (ER) se utilizó un laser de Ar^+ y uno de Kr^+ en condiciones de resonancia, dependiendo de E_g y la película en particular bajo estudio. Los espectros Raman reportados en este trabajo fueron medidos en un triple monocromador marca ISA, utilizando la técnica convencional de conteo de fotones.

RESULTADOS

La figura 2 nos muestra una serie de difractogramas del sistema $ZnSe_xTe_{1-x}$. El difractograma correspondiente a

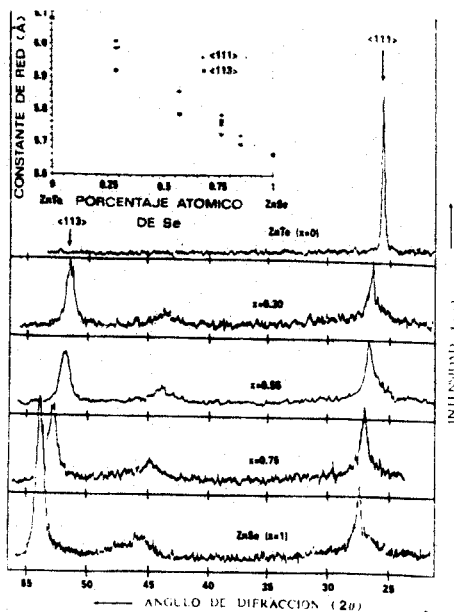


Figura 2.- Espectros de Difracción de rayos-X de películas delgadas de $ZnSe_xTe_{1-x}$.

$ZnTe$ muestra un crecimiento preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$, para $ZnSe$ y composiciones intermedias, se observa además un pico intenso en la dirección $\langle 311 \rangle$ y uno más pequeño en la $\langle 220 \rangle$. Podemos observar así mismo un ensanchamiento de los picos para las composiciones intermedias, el cual puede originarse por sometimiento a esfuerzos, tamaño de grano pequeño o fluctuaciones en la concentración de la aleación de las películas. Creemos que lo primero no sucede debido a que nuestro sustrato es amorfo y esto no de origen por lo tanto a un desajuste en el parámetro de red. La variación en el tamaño de grano parece ser la causa de tal ensanchamiento, puesto que lo reportado por ER, tal y como se verá mas adelante, nos indica que no hay separación de fases en las composiciones, contrario a lo que ha sido reportado para muestras de $Cd_{1-x}Zn_xTe$ crecidas por MBE [4].

De hecho al aplicar la fórmula de Scherer [5], encontramos variaciones del tamaño de grano en el orden de varios cientos de Å's.

En el recuadro de esta misma figura observamos que el comportamiento de la constante de red en función de la composición es lineal y sigue el comportamiento observado en material cristalino [6]; este comportamiento sigue la ley de Vegard [7] y está de acuerdo con lo predicho dentro de la aproximación del cristal virtual [8].

Las mediciones correspondientes a la constante de red del sistema $Cd_{1-x}Zn_xTe$ se muestran en la fig. 3 y se observa que siguen también un comportamiento lineal en función de la composición. En los difractogramas de este ternario se obtiene, adicionalmente al pico predominante en la dirección $\langle 111 \rangle$, un pico en la dirección $\langle 113 \rangle$, cuya intensidad relativa al $\langle 111 \rangle$ aumenta con el contenido de Zn. El ancho medio a la mitad de la altura (FWHM) de los picos son comparables, dentro de la resolución de nuestro sistema de rayos X, con películas epitaxiales crecidas en sustratos GaAs por MBE [4].

La E_g de estos sistemas ternarios fue obtenido a través del coeficiente de absorción óptica, para lo cual se utilizó el procedimiento numérico desarrollado por Swanepoel [9] para el cálculo del coeficiente de absorción, mediante el ajuste a la fórmula.

$$\alpha \sim (E - E_g)^{1/2}$$

En la fig. 4 mostramos la dependencia de E_g en función de la composición x para el sistema $ZnSe_xTe_{1-x}$, se observa una dependencia cuadrática dada por:

$$E_g (eV) = 2.26 + 0.36x - Cx(1-x)$$

con $C = 1.4 + 0.05x$ = parámetro de curvamiento; este parámetro C siendo un poco más grande que aquél reportado por Ebina et al. ($C = 1.26$) [6].

En la fig. 3 queda ilustrada la dependencia de E_g en función de la composición x para el sistema $Cd_{1-x}Zn_xTe$, la función que determina dicha dependencia esta dada por:

$$E_g (eV) = 1.48 + 0.70x - Cx(1-x)$$

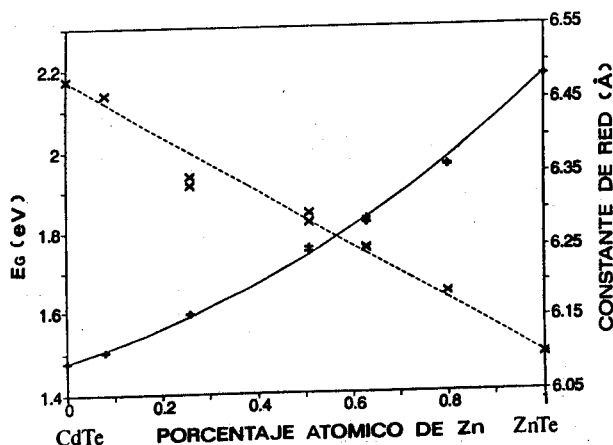


Figura 3.- Dependencia en función del porcentaje atómico de Zn de la constante de red y E_g para el sistema $Cd_{1-x}Zn_xTe$.

donde $C = 0.38 \pm 0.05$ es mucho menor que el obtenido para $ZnSe_xTe_{1-x}$ y resulta mucho más aproximado con aquel obtenido por Ebina et al. ($C = 0.33$) [10].

Los sistemas semiconductores ternarios se dividen, de acuerdo a sus frecuencias vibracionales ópticas, en dos clases: 1) sistemas mostrando comportamiento unimodal y 2) sistemas con comportamiento bimodal. Por ejemplo $Al_xGa_{1-x}As$ tiene comportamiento bimodal pues muestra simultáneamente tanto los modos longitudinal (LO) y transversal (TO) óptico de GaAs como los modos LO y TO de AlAs. Cada uno de estos cuatro modos dependen de la composición x . En el caso del ternario $ZnSe_xTe_{1-x}$ tenemos un comportamiento unimodal, en donde se tiene sólo un modo TO y un modo LO en todo el rango de composiciones; la frecuencia de los fonones aumenta monótonicamente desde ZnTe hasta ZnSe, tal como se ilustra en la figura 5. En esta figura se da una serie de 6 espectros Raman tomados para cada una de las muestras; en (5a) los picos localizados en 180 y 204cm^{-1} corresponden al TO y LO de ZnTe, en (5f) los picos localizados en 209 y 253cm^{-1} corresponden al TO y LO de ZnSe, en las demás figuras se ilustra como evoluciona en función de la composición cada uno de estos fonones ópticos. El pico adicional localizado en la región de los 300cm^{-1} en adelante se asigna al segundo orden de dispersión Raman del LO. Se observa en general que los picos correspondiente al TO son menos intensos, bien definidos y que estos son mucho más débiles que en los sistemas binarios. Se obtienen líneas Raman mucho más anchas en los compuestos ternarios. La frecuencia del fonón Raman de nuestras películas coinciden con aquellos reportados en la literatura para material en bulto

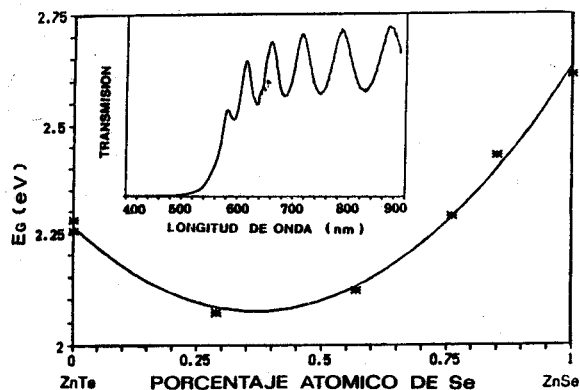


Figura 4.- Dependencia de E_g en función del porcentaje atómico de Se en $ZnSe_xTe_{1-x}$.

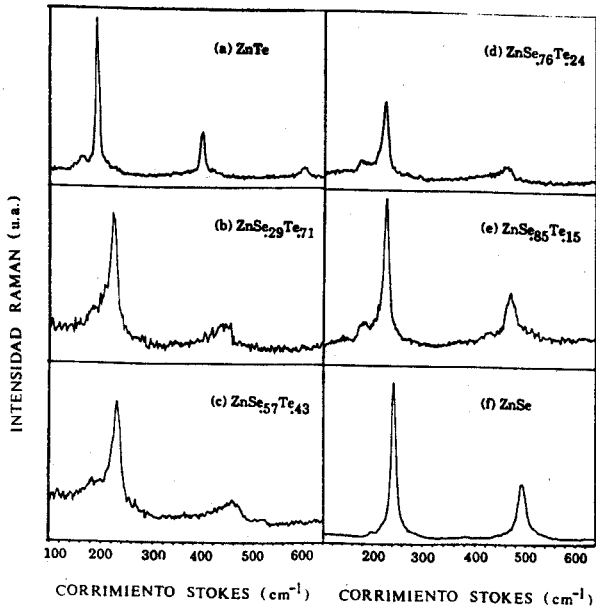


Figura 5.- Dispersión Raman de seis películas delgadas del sistema $ZnSe_xTe_{1-x}$

[11]. En la figura 6 mostramos la dependencia lineal en función de la composición de la frecuencia del fonón TO y LO. Como se mencionó anteriormente, hemos descartado fluctuaciones en las variaciones de la composición como la posible causa en el ensanchamiento de los picos en los difractogramas pues si consideramos que esto sucediera deberíamos tener variaciones en el valor de x de ± 0.15 lo cual originaría a su vez tener anchos medios en las líneas Raman de 15cm^{-1} , sin embargo el ensanchamiento Raman medido es a lo mas de 10cm^{-1} a temperatura ambiente. Por lo tanto estamos seguros que lo medido por ER limita cualquier fluctuación composicional dentro de $|\Delta x| < 0.10$.

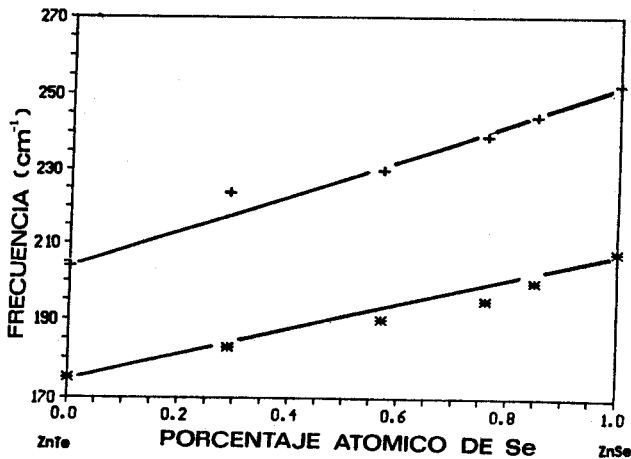


Figura 6.-Variación de las frecuencias de los modos LO y TO con el porcentaje atómico de Se

El comportamiento bimodal del compuesto ternario $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ya ha sido anteriormente estudiado [12]. La dependencia del fonón LO en función de la composición x es similar al reportado en otros sistemas bimodales como $Al_xGa_{1-x}As$ [12,13,14]. Específicamente nuestros datos coinciden dentro de $\pm 2\text{cm}^{-1}$ con lo reportado en referencias 13 y 14 en películas epitaxiales crecidas sobre sustratos de GaAs por MBE.

En la figura 7 se presenta una serie de 6 espectros Raman para distintas composiciones. Los modos LO son muchos mas intensos, que los TO's. Detalles de las frecuencias de vibración se dan en la tabla I.

TABLA I

x	LO ₁ (CdTe, cm ⁻¹)	LO ₂ (ZnTe, cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)
0	-----	170	2.9
0.08	180.0	165.5	6.0
0.26	187.0	-----	5.7
0.51	196.0	158.8	4.9
0.63	200.0	-----	5.9
0.80	202.3	155.0	5.9
1.00	206.0	-----	2.8

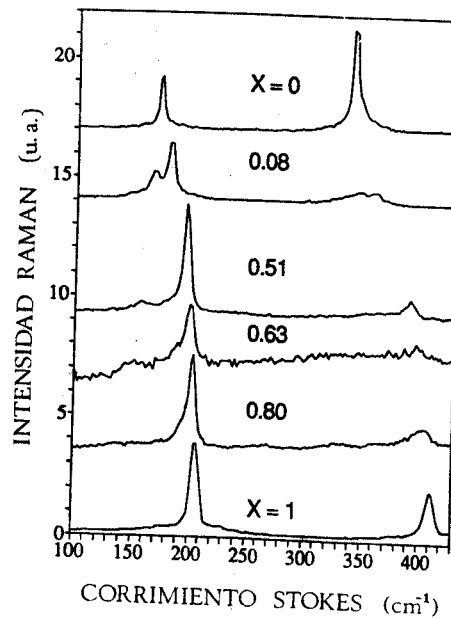


Figura 7.- Espectros Raman de seis películas del compuesto ternario $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Todos los espectros Raman muestran picos de segundo orden, en particular la muestra con $x=0.08$ tiene 2 estructuras de 2do. orden correspondientes al LO_1+LO_2 en 346 cm^{-1} y el $2LO_1$ en 360 cm^{-1} . El FWHM se da en la última columna de la Tabla I. Los FWHM y pequeñas asimetrías coinciden con lo medido en muestras crecidas por MBE, tal y como se reporta en ref. 14. Todas las muestras con el FWHM más pequeño fueron crecidas a temperatura de 300°C .

En películas crecidas a temperaturas menores a 300°C se forma una mancha oscura en el centro de las mismas. Tales manchas se asocian a un exceso en Te como se observa en películas de ZnTe crecidas por esta técnica [15]. El exceso de Te en CdTe ha sido también objeto de un amplio estudio, medidas de ER muestran tres picos de Te en 92 , 121 y 141 cm^{-1} , los cuales hemos también identificado en muestras crecidas a $T < 300^\circ\text{C}$.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la técnica de crecimiento de películas delgadas mediante laser pulsado de alta intensidad. Las películas crecidas de $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ y $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ muestran una alta calidad policristalina.

Los resultados de los estudios ópticos, vibracionales y de difracción de rayos-X se comparan favorablemente con aquellos obtenidos para muestras en volumen, crecidas por transporte de vapor y por MBE. El curvamiento de la brecha prohibida fundamental es grande, la dependencia de la constante de red en función de la composición x es lineal y la dinámica de red muestra el comportamiento esperado para estos 2 sistemas ternarios.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Srita. Isabel García Soperanes y al Sr. Esteban Basurto el trabajo mecanográfico y los dibujos del presente estudio.

Uno de los autores (G.C.P.) desea agradecer a COSNET-SEP el apoyo financiero parcial brindado.

BIBLIOGRAFIA

1.- B. Basol, V. K. Kapur and M. L. Ferris, J. Appl. Phys. **66**, 1816 (1989).

2.- R.K. Singh, O. W. Holland and J. Narayan, J. Appl. Phys. **68**(1), 233 (1990).

3.- Rajin K. Singh and J. Narayan, Physical Review B, **41**, 8843 (1990).

4.- R. D. Feldman, R. F. Austin, P. H. Fuoss, A. H. Dayem, E. H. Westerwik, S. Nakahara, T. Boone, J. Menendez, A. Pinczuk and J. P. Valladares, J. Vac. Sci. Technol. **B5**, 690 (1987).

5.- P. Scherer, Nachr. Göttinger Gesell. **98** (1918)

6.- A. Ebina, Y. Sato, T. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **32**, 1366 (1974); A. Ebina, M. Yamamoto, T. Takahashi, Phys. Rev. **B6**, 3786 (1972).

7.- L. Vegard, Z. Phys. **5**, 17 (1921).

8.- J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. **B 36**, 3199 (1987).

9.- R. Swanepoel, J. Opt. Soc. Am. **2**, 1339 (1985).

10- A. Ebina, K. Saito, and T. Takahashi, J. Appl. Phys. **44**, 3659 (1973).

11- S. Nakashima, T. Fukumoto, A. Mitsuishi, J. Phys. Soc., Japan, **30**, 1508 (1971).

12- A.S. Barker Jr. and A. J. Sievers, Rev. Mod. Phys. **47** Suppl. 2 (1975).

13- S. Perkowitz, L. S. Kim, Z. C. Feng and P. Becla, Phys. Rev. **B 42**, 1455 (1990).

14- D. J. Olego, P. M. Raccah, J. P. Faurie, Phys. Rev. **B 33**, 3819 (1989)

15- A. Aydinli, A. Compaan, G. Contreras-Puente, and Alice Mason, Sol. State Commun. (en prensa).