

Internet Electronic Journal*

Nanociencia et Moletrónica

Julio 2009, Vol. 7, N°1, pp 1343-1352

Caracterización Eléctrica de Películas Delgadas de CdSe Dopadas con Er³⁺

R. B. Lopez-Flores¹, J. E. Flores -Mena¹ y O. Portillo-Moreno²

¹Facultad de Ciencias de la Electrónica, ²Facultad de Ciencias Químicas,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
Puebla, Pue., 72570, **México**.
e-mail: eflores@ece.buap.mx

recibido: 18.02.09

revisado: 15.06.09

publicado: 31.07.09

Citation of the article;

R. B. Lopez-Flores, J. E. Flores -Mena y O. Portillo-Moreno, Caracterización Eléctrica de Películas Delgadas de CdSe Dopadas con Er³⁺, Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 2009, Vol.7, N°1, pp 1343-1352

copyright ©BUAP 2009

<http://www.revista-nanociencia.ece.buap.mx>

Caracterización Eléctrica de Películas Delgadas de CdSe Dopadas con Er³⁺

R. B. Lopez-Flores¹, J. E. Flores -Mena¹ y O. Portillo-Moreno²

¹Facultad de Ciencias de la Electrónica, ²Facultad de Ciencias Químicas,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla,
Puebla, Pue., 72570, México.
e-mail: eflores@ece.buap.mx

recibido: 18.06.09

revisado: 15.07.09

publicado: 31.07.09

Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón.,2009, Vol.7 , N° 1, pp 1343-1352

ABSTRACT

Thin films of CdSe were grown onto corning glass substrates by chemical bath deposition (CBD) doped with erbium during the growth process. The erbium is introduced into the crystalline lattice of CdSe as Er³⁺, causing n-type impurification of CdSe. We carried out measurements of the electrical conductivity (σ) of the films by conventional deep level transient spectroscopy (DLTS) in dependence on the temperature for seven different concentrations of Er. The conductivity of CdSe thin films depends expectantly on the Er doping level and was found to be about $344 (\Omega\text{cm})^{-1}$ at room temperature for a sample with a relative volume $V_r = 8\%$, The average concentration of Er atoms was approximately 10^{20} cm^{-3} . The dissipated power is constant in the temperature interval between 100 and 350 K for the samples with higher conductivity, made with relative volumes of Er of 5, 8 and 12 %.

RESUMEN

Las Películas delgadas de CdSe fueron crecidas sobre sustratos de vidrio por deposición de baño químico (CBD) y estas fueron dopadas con erbio durante el proceso de crecimiento. El erbio entra como Er³⁺ dentro de la red cristalina del CdSe. Esto indica que el Er causa una impurificación tipo n de CdSe. Realizamos mediciones de conductividad (σ) eléctrica por espectroscopia convencional transitoria de niveles profundos en función de la temperatura para siete diferentes concentraciones de Er. La conductividad de las películas de CdSe depende del nivel de dopamiento con erbio y esta fue aproximadamente de $344 (\Omega\text{cm})^{-1}$ a temperatura ambiente para una muestra con volumen relativo $V_r = 8\%$ y la concentración promedio de átomos de Er fue de aproximadamente $10^{20} \text{ átomos/cm}^3$. La potencia disipada es constante en el intervalo de temperaturas de 100 a 350 K para las muestras con más conductividad, hechas con volúmenes relativos de Er de 5, 8 y 12 %.

1. Introducción

El CdSe es un semiconductor de la familia de compuestos II-VI con un gran potencial de aplicaciones, tales como en celdas solares [1, 2], transistores [3], puntos cuánticos [4, 5], fotoconductores [6, 7], así como dispositivos opto-electrónicos [8, 9], sensores [10, 11]. Por otro lado, el Er es un elemento de tierra rara usado como una impureza en amplificadores ópticos debido a la alta capacidad para suministrar dos cosas: ganancia y salida de saturación alta. El Er³⁺ es también un elemento activo para sistemas láser [12, 13]. El objetivo de este trabajo es el de obtener CdSe:Er³⁺ en películas delgadas usando la técnica de deposición por baño químico (CBD por sus siglas en inglés) e investigar el efecto de dopar con átomos de erbio a diferentes concentraciones sobre las propiedades eléctricas de las películas. Se presenta un análisis del comportamiento de la conductividad σ para los diferentes grados de impurificación.

2. Experimentos

Películas delgadas de CdSe policristalino fueron preparadas sobre sustratos de vidrio a 70 ± 1 °C por el método CBD, el cual ha sido previamente reportado por nosotros en [15]. Las soluciones siguientes fueron usadas en el crecimiento de las capas de CdSe:Er. CdCl₂(0.01 M), KOH(0.01 M), NH₄NO₃(0.5 M), SC(NH₂)₂(0.021 M), y Er(NO₃)₃.3H₂O (0.5M). La solución total (100 ml) para crecimiento de CdSe se completó con volúmenes relativos (Vr) de Er-agentes de solución química desde 5 ml (5%) hasta 22 ml (22%), en orden para obtener siete diferentes niveles de dopamiento. El tiempo de crecimiento fue de 45 min para la deposición de todas las películas. Las muestras fueron nombradas usando el valor respectivo Vr, en esta forma, Vr = 0 corresponde a la muestra sin dopar, mientras que Vr = 5 es a la muestra crecida empleando 5% de volumen relativo de la solución de Er en la solución de crecimiento total. Las mediciones de concentración atómica de los elementos fueron conseguidas por medio de la técnica de absorción atómica. Esta caracterización estructural fue conseguida por medio de un difractómetro Siemens D5000, usando la línea CuK α . Los espesores promedio de las capas delgadas resultaron en el rango de 120 a 230 nm, éstos fueron medidos utilizando un perfilómetro Dektak II. La conductividad eléctrica y la concentración de portadores de algunas películas fueron medidas a temperatura ambiente usando el método de Van der Pauw. A las muestras se les efectuaron mediciones de conductividad en oscuro utilizando la técnica (TSC) que significa (conductividad estimulada térmicamente), las muestras tuvieron una distancia promedio de 5 mm entre sus contactos óhmicos coplanares.

Una explicación detallada de la fabricación de contactos y recocido térmico puede ser encontrada en [16]. Un criostato de nitrógeno líquido fue usado para variar la temperatura de la muestra de 77 a 420 K y relajada al equilibrio antes de cada medición, luego entonces cada muestra es enfriada a temperaturas más bajas en la oscuridad hasta llegar a los 77 K. Esto nos garantiza las mismas condiciones iniciales en cada muestra. Por el momento en éste trabajo no nos interesa un estudio de la transición de fase de cúbico a hexagonal para cada muestra, sino un estudio inicial de la influencia de los contactos en el material y por ser la primera prueba más investigación hay en progreso. Poner muy buenos contactos, es un trabajo que requiere de ultra-alto vacío para garantizar mínimas

resistencias parasitas. Nosotros tuvimos que esperar a que el equipo se estabilizara después de prenderlo para evitar el ruido de disparo en las mediciones. Los contactos fueron protegidos de la luz por medio de una máscara. Un voltaje constante de entre 1 y 100 V fue aplicado a la muestra en función de la resistividad de cada película y la corriente fue medida por medio de un electrómetro programable KEITHLEY modelo 617. Así en la oscuridad, la temperatura se incremento a una velocidad de calentamiento constante de 0.15 K / s por medio de un control de temperatura DLTS DL – 4600, BIO – RAD.

3. Resultados y discusión

Se realizaron mediciones de absorción atómica en las muestras para determinar que concentración de átomos de Er se incorporaron en el material y ésta resultado ser del orden de 1% de los átomos existentes en la película promedio de CdSe:Er. De los patrones de difracción de rayos x en el CdSe:Er se identifica la estructura cristalina cúbica tipo zinc blenda (ZB) para todas las diferentes capas de CdS:Er³⁺ estudiadas, éstas pruebas fueron realizadas de manera independiente y antes de la prueba final de conductividad en oscuro.

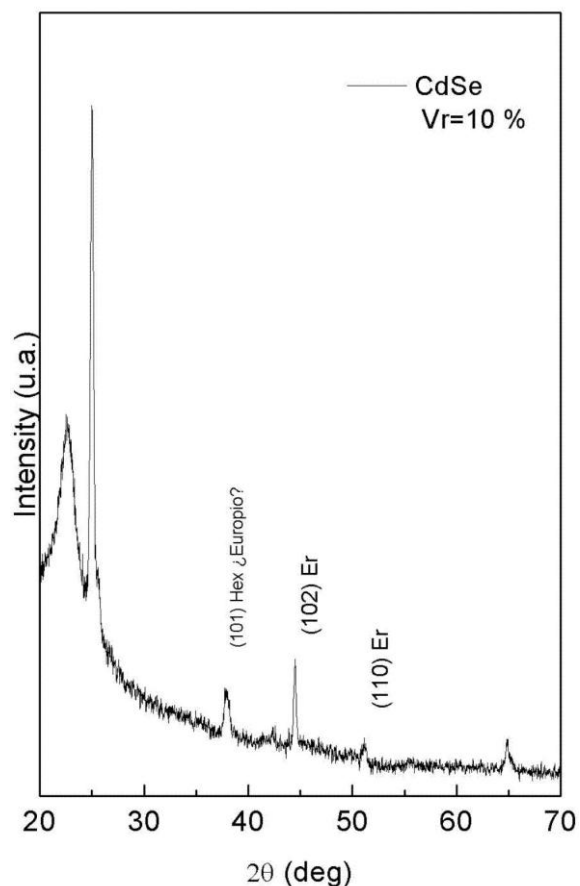


Figura 1. Patrones de difracción típicos del CdSe:Er muestra con Vr = 10%.

La Figura 1 exhibe los patrones de difracción de una muestra representativa impurificada con un $V_r = 10\%$. En ésta gráfica del patrón de difracción se puede identificar el pico de emisión característico del CdSe localizando la intensidad de pico máximo en la posición angular $2\theta = 25.3^\circ$, correspondiente a el plano (111) de la estructura cúbica ZB. La fase cristalina estable del CdSe es la Wurtzita, en el artículo [14] se reportó un estudio de la transición de fase de cúbico a hexagonal con muestras de CdSe crecidas neutras pero a diferentes temperaturas, de manera que actualmente la muestra de CdSe preparada por CBD sin dopar la construimos en concordancia a la fase ZB reportada en [14].

La Figura 2 ilustra como la conductividad en oscuro se incrementa pero no de manera exponencial si la temperatura de la muestra se incrementa como resultaría en un semiconductor, sino con un comportamiento de metal de acuerdo al signo en la energía de activación proporcionada en la Tabla 1, para las muestras más conductivas ($V_r = 5, 8$ y 12) hasta ($200\text{ K}, 305\text{ K}$ y 365 K) respectivamente para cada muestra. Las muestras que resultaron menos conductivas fueron las identificadas con $V_r = 0, 15, 18$ y 22% pero la corriente siempre se estuvo incrementando de forma exponencial de acuerdo con la temperatura, verificándose en éstas últimas el comportamiento de un semiconductor en concordancia con su energía de activación mostrada en la

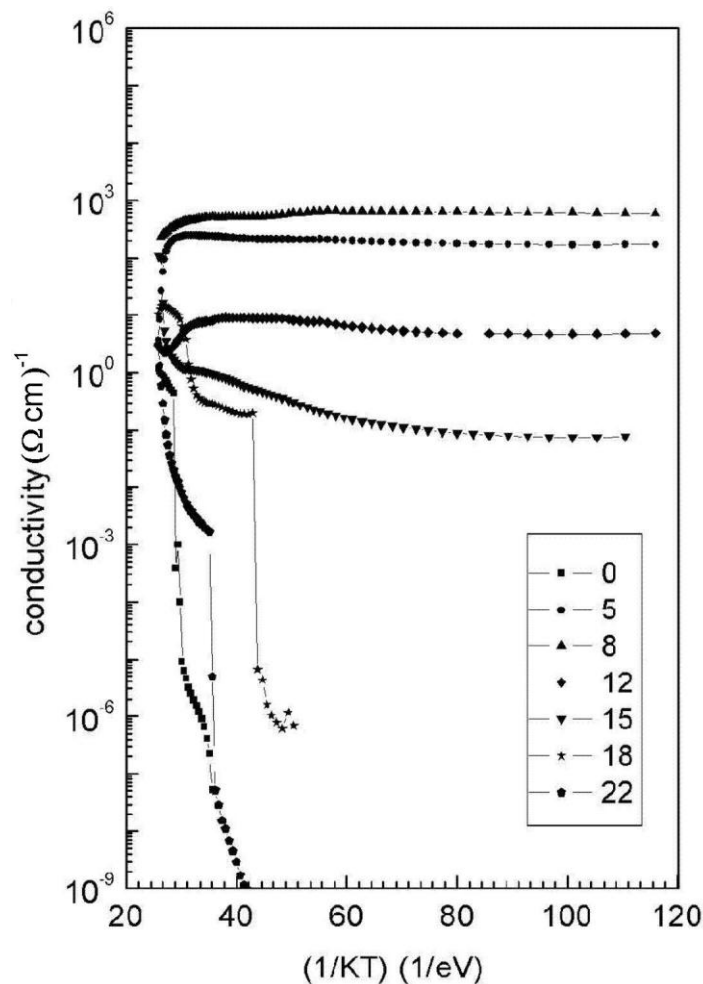


Figura 2. Conductividad en oscuro contra temperatura para muestras con $V_r = 0, 5, 8, 12, 15, 18,$ y 22% (ver la intercalación).

Tabla 1 ubicada más abajo, y esto provoco que la conductividad creciera hasta en 9 órdenes de magnitud en promedio. La respuesta es diferente en cada muestra y tiene forma no lineal, y probablemente para $V_r = 8$ las condiciones presentadas son óptimas por el más alto valor de corriente obtenido con el equipo y este fue de $130.5 \mu\text{A}$ para un voltaje aplicado a ésta muestra de 1 V a una temperatura de 200 K , el espesor de ésta muestra fue de 1233.3 \AA , la separación de contactos fue de 3 mm , el ancho de los contactos de 7.15 mm y otro valor de la corriente a una temperatura ligeramente más alta fue de $101.36 \mu\text{A}$ para una $T = 300 \text{ K}$, de los datos anteriores y utilizando una aproximación de la ley de Ohm, mediante un despeje y conociendo por haber medido la movilidad de los portadores de carga, la concentración de impurezas, mediante la utilización del efecto Hall, así logramos obtener el valor de la conductividad a temperatura ambiente para ésta muestra y fue de $(344.83 (\Omega\text{cm})^{-1})$ y las conductividades para las otras muestras a ésta temperatura ambiente también. Para el caso particular a temperatura ambiente $T = 300 \text{ K}$.

En la Figura 3 puede apreciarse como se incrementa la conductividad más uno (se utiliza ésta aproximación para poder graficar el origen por tratarse de una escala logarítmica) empezando en cero para $V_r = 0$ y subiendo para los valores $V_r = 5$ y 8% teniendo un máximo de conductividad para $V_r = 8 \%$, decreciendo para $V_r = 10 \%$ y decreciendo aún más para $V_r = 12, 15, 18$ y 22% en ese mismo orden, obteniendo una gráfica parecida en comportamiento a la que se observaría pero con otras variables a la carga y descarga de un condensador en un circuito básico RC con una entrada de pulsos cuadrados y con una constante de tiempo mediana.

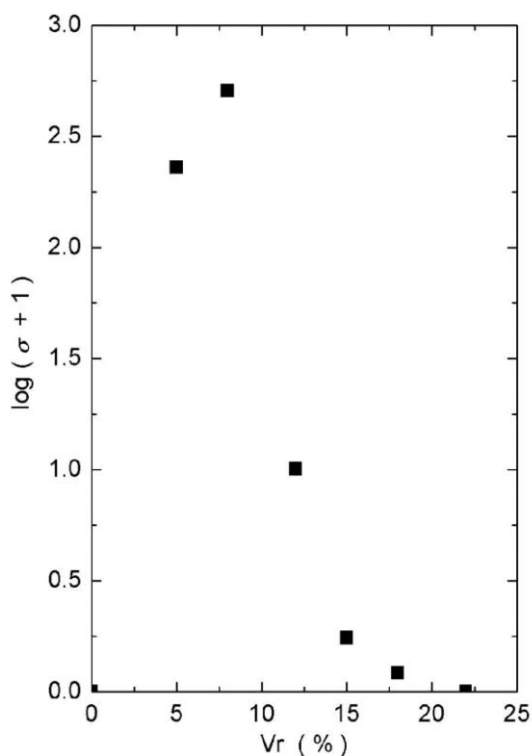


Figura 3. Logaritmo (de la conductividad mas uno) en oscuro, a temperatura ambiente, para muestras con $V_r = 0, 5, 8,$ y 12% (ver la intercalación).

Aunque estos son resultados preliminares, nosotros pensamos que el nivel de dopamiento y los cambios obtenidos en la conductividad de cada muestra, se deben al desorden configuracional introducido en la red por el Ion de Er^{3+} el cual está sustituyendo al Cd^{2+} en dicha red y eso provoca una impurificación de tipo (n) en el CdSe al liberar el electrón extra de la órbita de valencia.

La potencia disipada ($P = V \times I$) o sea el producto del voltaje por la corriente aplicado a cada muestra contra la temperatura de excitación en la oscuridad para cuatro valores de V_r representativos es observado en la Figura 4. Anteriormente más arriba hemos mencionado los valores de voltaje aplicados a cada muestra y conocemos el valor de la corriente contra la temperatura que paso a través de cada muestra. Nosotros podemos apreciar como el Er contribuye a regular la potencia disipada en las películas de CdSe en todos los rangos de temperaturas estudiados. Para poder entender este fenómeno más trabajo experimental hay en progreso. El introducir tierras raras en ortofosfatos incrementa la sensibilidad del índice de refracción del material [17, 18], dicho efecto se aplica también en el CdSe preparado por CBD y lo hemos reportado en [10], de manera que, nosotros pensamos desarrollar más trabajo en esta dirección con el objetivo de alcanzar una mejora en los conocimientos para entender la influencia actual de la impureza Er^{3+} dentro del semiconductor.

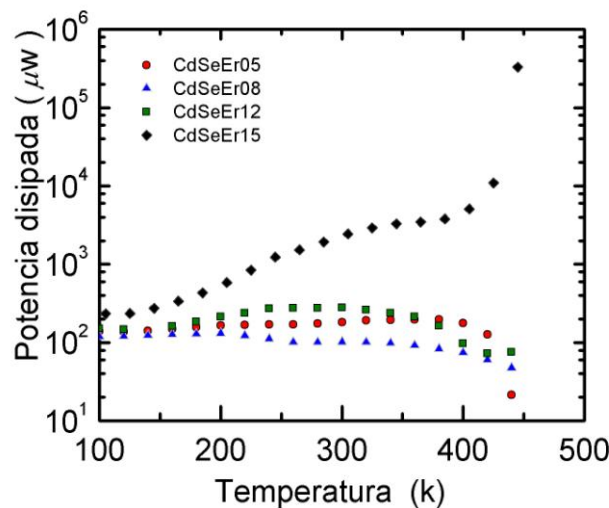


Figura 4. Potencia disipada contra temperatura para las muestras con $V_r = 0, 5, 8, 12, 15, 18$ y 22% (ver la intercalación).

Tabla 1. Energía de activación (eV) contra V_r en (%).

E / eV	0.86	0.0016	0.003	0.00055	- 0.026	- 0.3	- 0.6
$V_r / \%$	0	5	8	12	15	18	22

4. Conclusiones

Hay importantes cambios sobre las propiedades eléctricas de las películas delgadas de CdSe crecidas por baño químico debido al dopamiento con iones de Er^{3+} a concentraciones de ~ 1%. Haciendo una comparación entre las muestras más conductivas e impurificadas con Erbio con volúmenes relativos de (5, 8 y 12%) la conductividad en oscuro se incremento hasta tres órdenes de magnitud a temperatura ambiente debido a un incremento en la movilidad de los portadores de carga. La disipación de potencia se mantuvo aproximadamente constante desde 100 hasta 350 K debido a que la conductividad y la corriente se mantienen aproximadamente constantes en este rango de temperaturas para cada muestra; y luego aquella disminuye para temperaturas entre 350 y 450 K, debido a que la resistencia aumenta porque la conductividad y la corriente disminuyen luego entonces I^2R disminuye en este intervalo de temperaturas obteniéndose un comportamiento de metal para las muestras más conductivas ($V_r = 5, 8$ y 12%), ésta misma conclusión la obtenemos del signo positivo de la energía de activación para éstas muestras de la Tabla 1.

Agradecimientos

Los autores están agradecidos con: SEP – CONACYT, BUAP y CINVESTAV México D.F., y además de manera muy especial con la directora de la Facultad de Ciencias Químicas B. Alvarado Hidalgo por el apoyo económico. Este trabajo fue parcialmente financiado por el proyecto VIEP-BUAP, 3/I/ING/05.

Referencias

- [1] G. Hodes, *Nature*, 285 (1980), 29-30.
- [2] R. N. Bhattacharya, *J. Appl. Electrochem. Soc.*, 16 (1986), 168-172.
- [3] T. H. Weng, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970), 725-726.
- [4] B. Pejova, A. Tanusevski, and I. Grozdanov, *J. of Solid State Chemistry*, 172 (2003), 381-388.
- [5] V. S. Dneprovskii, O. Shaligina, E.A. Zhukov, V.P. Evtikhiev, and V.P. Kochereshko, *Proc. Spie*, 5023 (2003), 255-256.
- [6] M. I. Izakson, S.M. Aitaliev, and A.I. Zakamaldin, *Inorg. Mater.*, 15 (1979) 178-179.
- [7] P. K. Kalita, B. K. Sarma, and H. L. Das, *Bull. Mater. Sci.*, 26, No. 6 (2003) 613-618.
- [8] S. Y. Wang, Y. Kawakami, J. Simpson, H. Stewart, K.A. Prior, and B.C. Cavenett, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 1715-1717.
- [9] S. Y. Wang, G. Horsburgh, P. Thompson, I. Hauksson, J. T. Mullins, K. A. Prior, and B. C. Cavenett, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993) 857-859.
- [10] R.B. López Flores, O. Portillo Moreno, R. Lozada Morales, R. Palomino Merino, M.A. Hernández Espinosa, N. Korneev Zabello and A.G. Rojas Hernández, S.A. Tomas and O. Zelaya Angel, *Rev. Mex. Fís. S* 52 (2), (2006), 39-41.
- [11] P.K. Kalita, B.K. Sarma and H.L. Das, *Bull. Mater. Sci.*, 26 (6), (2003), 613-617.
- [12] M. Saruwatari, in *Optical Amplifiers and their Applications*, *Principles of Optical Amplifiers*, Edited by S. Shimada and H. Ishio, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1994, P. 37.
- [13] H. Scheife, G. Huber, E. Heumann, S. Bär, E. Osic, *Opt. Mat.*, 26, (2004), 365-374.

- [14] O. Portillo-Moreno, O. Zelaya-Ángel, R. Lozada-Morales, M. Rubín-Falfán, and J. A. Rivera-Márquez, *Optical Mater.*, 18 (2002), 383-388.
- [15] R. Lozada-Morales, M. Rubín-Falfán, O. Portillo-Moreno, J. Pérez-Álvarez, R. Hoyos-Cabrera, C. Avelino-Flores, O. Zelaya-Ángel, O. Guzmán-Mandujano, P. del Ángel, J. L. Martínez-Montes, and L. Baños, *J. Electrochem. Soc.* 147 (1999), 2546-2550.
- [16] R. Ramírez-Bon, F. J. Espinoza-Beltrán, O. Vigil, O. Zelaya-Ángel, F. Sánchez-Sinencio, J. G. Mendoza-Álvarez, D. Stolik, *J. Appl. Phys.*, 78 (1995), 3908-3912.
- [17] O. Madelung, in *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Vol. III/217b. Ed. O. Madelung and M. Schulz. Springer-Verlag, Berlin, 1982, P. 241.
- [18] Y. Guo, P. Woznicki, A. Barkatt, E. E. Saad, I. G. Talmy, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 639-643

