



Estudio de fotoluminiscencia de una película de óxido de cadmio (CdO) a bajas temperaturas

Edson Israel Ríos Coronado¹

Asesor 1: *Miguel Ángel Santana Aranda*

Asesor 2: *José G. Quiñones Galván*

Departamento de Física, CUCEI, Universidad de Guadalajara

Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Col. Olímpica, Guadalajara Jal., C. P. 44430, México

edsonrios1995.er@gmail.com¹

Resumen

En este trabajo se presenta el análisis de mediciones por fotoluminiscencia a baja temperatura, de una película de óxido de cadmio (CdO). Se implementó un sistema de refrigeración (*Joule Thompson Refrigerator*) para enfriar la muestra hasta 80K. Se comparó el desfase de algunas emisiones de fotoluminiscencia para algunas temperaturas con la variación del ancho de banda prohibida del CdO en función de la temperatura estudiada por Vasheghani F. et al. [1]. Además se logró observar la presencia excitónica para las bajas temperaturas estudiadas.

Introducción

La fotoluminiscencia es un proceso de emisión de luz originado por el decaimiento de electrones foto-excitados. En el proceso, ocurren eventos consecutivos de excitación y relajación, entre estados de no-equilibrio y el estado base del cristal, resultando en absorción (excitación) y emisión (relajación) de un fotón (véase Figura 1). Los eventos pueden ser de femto a mili-segundos dependiendo de la naturaleza del material. La fotoluminiscencia es un fenómeno óptico que resulta útil en el estudio de algunos materiales y sobre todo ha resultado conveniente en nuestro conocimiento de los materiales semiconductores. La recombinación de un par electrón-hueco resulta en la emisión de un fotón característico. Además de lo antes mencionado, se puede dar origen a una cuasipartícula llamada excitón, que consiste en un electrón y un hueco ligados a través de la interacción coloumbiana, que también puede recombinarse resultando en otro fotón característico.

Mecanismos de recombinación

Existen tres mecanismos de recombinación -recombinación banda a banda, pares donador aceptor y de excitones ligados- que se abordarán en nuestro estudio, éstos se describen a continuación. En la primera, un electrón excitado, en la banda de conducción, se recombina directamente con un hueco en la banda de valencia. Para el segundo mecanismo, un semiconductor con impurezas¹, de

¹Ya sea ausencia o exceso de átomos propios del semiconductor en la red cristalina o átomos de diferente naturaleza en la misma.

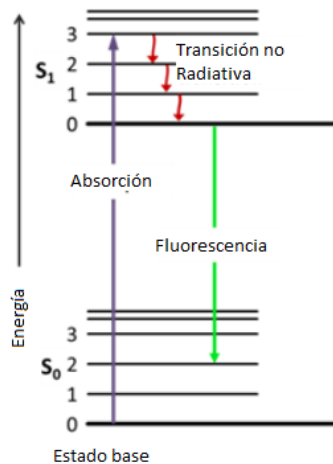


Figura 1: Proceso de fotoluminiscencia, donde se absorbe un fotón, ocurren transiciones no radiativas y finalmente se emite (fluorescencia).

tipo donador o aceptor, presenta la posibilidad de que ocurra una transición radiativa en la cual un electrón 'ligado' al donador, y un hueco 'ligado' al aceptor se recombinan, dando lugar al segundo tipo de recombinación. Cuando la energía de ionización de las impurezas es mayor que la energía térmica ($k_B T < E_i$), los portadores quedan capturados en las impurezas y el segundo mecanismo de recombinación toma importancia en el espectro de emisión. En el último tipo de recombinación, un electrón o un hueco en el estado de una impureza atrapa al portador opuesto, dando origen a un excitón ligado a la impureza o un excitón se liga directamente a una impureza que, en ambos casos, se recombina posteriormente. El espectro de luminiscencia a bajas temperaturas cerca del borde de absorción de muchos semiconductores muestra bandas bien definidas que resultan de la recombinación radiativa de excitones ligados.

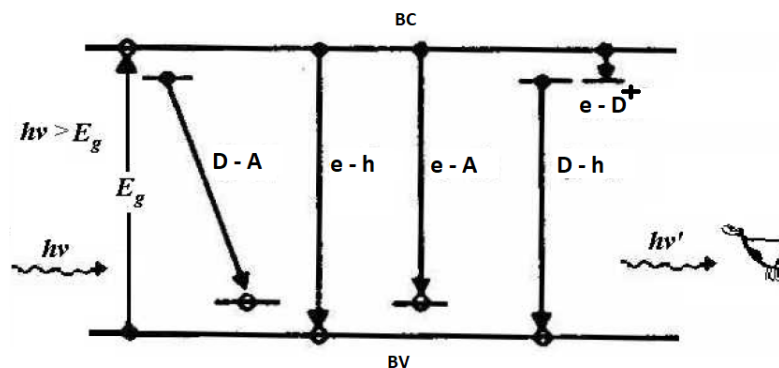


Figura 2: Tipos de recombinación en semiconductores.

En particular, la probabilidad total por unidad de volumen y por unidad de tiempo de que



haya una recombinación banda a banda, bandas parabólicas y transición directa ($k = k'$), está determinada por la siguiente ecuación [2]:

$$P_r = \frac{e^2 A^2}{8\pi^2 \hbar m_e^2} (f_v)(1 - f_c) \int_{\Omega} (\mathbf{a} \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}})^2 \delta(E_{k'} - E_k - \hbar\omega) d\mathbf{k} \quad (1)$$

Donde e es la carga del electrón, \mathbf{a} es el vector de polarización, E_k y $E_{k'}$ son las energías para un electrón en la banda de valencia con vector de onda \mathbf{k} y en la banda de conducción con vector de onda \mathbf{k}' respectivamente. Se define además, f_v como la probabilidad de que un estado en la banda de valencia esté ocupado y $1 - f_c$ como la probabilidad de que un estado en la banda de conducción esté desocupado. Además, esta ecuación nos dice que la probabilidad de transición es diferente de cero cuando la energía del fotón es igual a la diferencia de energías.

El elemento de matriz del momento del cristal está definido por:

$$\mathbf{P}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -i\hbar \int_{\Omega} u_{\mathbf{k}}^* \nabla_r u_{\mathbf{k}} dr$$

A partir de lo anterior, podemos calcular el coeficiente de absorción α dividiendo P_r por el flujo cuántico Φ (número de fotones atravesando una unidad de área por unidad de tiempo)

$$\Phi = \frac{\langle \mathbf{S} \rangle}{\hbar\omega}$$

dónde $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ es el valor promedio del vector de Poynting,

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \eta \epsilon_0 c \omega^2 A^2$$

Lo cual nos lleva a la expresión que relaciona el coeficiente de absorción con la energía del fotón en el caso de transiciones directas permitidas.

$$\alpha = M \cdot \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega} \quad (2)$$

Propiedades del óxido de cadmio

La espectroscopia fotoluminiscente resulta útil para identificar cada uno de los procesos de recombinación mencionados anteriormente, es una herramienta ampliamente utilizada para probar la estructura electrónica de los materiales y será utilizada para el estudio de la película de óxido de cadmio.

El CdO es un semiconductor del grupo II-IV con banda de energía prohibida directa. En investigaciones previas, se ha reportado que el CdO tiene un ancho de banda prohibida directa de ~ 2.3 eV [3], sin embargo se sabe que varía entre 2.16 - 2.5 eV² dependiendo de la estructura de la muestra, la cual guarda cierta relación con el método de síntesis. Esta discrepancia en los valores del ancho de banda prohibida se debe a los defectos [4]. Debido a sus características, las películas de CdO han sido empleadas en sensores de gas, celdas solares, láseres, etc. Su estructura es policristalina

²Puede ser mayor para CdO dopado debido al efecto Burstein-Moss.



wurtzita. En comparación con otros semiconductores, el óxido de cadmio tiene una energía de enlace excitónica mayor ($E_B = 75\text{meV}$), se diferencia por presentar características piezo-eléctricas y tener la más baja toxicidad y alta compatibilidad con la fisiología humana; su fluorescencia se considera útil para aplicaciones médicas. Debido a la transición excitónica tan fina, se le conoce como un buen candidato para láseres semiconductores o como electrodos transparentes en celdas solares. Las películas de CdO pueden ser producidas por distintos métodos, ya sea químico o físico. Los métodos químicos que más se reportan en las lecturas para sintetizar las películas de CdO son: sol-gel, depósito por baño químico y finalmente la pirólisis por pulverización que destaca en la industria por su bajo costo y simpleza. Los típicos métodos físicos son sputtering, evaporación térmica y depósito por láser pulsado, siendo este último el que se empleará en esta investigación. Como en cualquier semiconductor, los defectos puntuales afectan las propiedades eléctricas y ópticas del CdO [5]. El CdO presenta defectos de vacancias oxígeno y cadmio intersticial, resultando en un semiconductor que presenta propiedades de conductividad tipo "n". Particularmente, se esperaría una emisión PL en la región verde-amarilla que es atribuida a la presencia de vacancias de oxígeno [6]. Además de reconocer emisiones causadas por defectos, el estudio de fotoluminiscencia a bajas temperaturas puede aportar más información sobre efectos excitónicos³. A temperatura ambiente existe una gran interacción excitón-fonón que resulta en un ensanchamiento de las bandas de fotoluminiscencia y un solapamiento entre bandas cercanas de diferentes energías. Estas condiciones dificultan el análisis de la estructura del espectro fotoluminiscente. Consideraciones teóricas y evidencia experimental sugiere que a bajas temperaturas es posible observar estructura fina espectroscópica en el espectro de absorción visible y ultravioleta [7]. Aún en casos de niveles profundos de impureza, la energía de ionización es mucho mayor que la energía térmica, lo que hace más eficientes a las investigaciones a bajas temperaturas. En nuestro caso, esperamos observar señales bien definidas justo por encima de la energía del ancho de banda prohibida causadas por recombinación de excitones ligados ($E_g + E_B$).

Dependencia de la energía del ancho de banda prohibida con la temperatura

Se ha reportado la dependencia del ancho de banda prohibida directa con la temperatura por varios autores, particularmente, para el CdO se menciona una disminución en la energía del ancho de banda prohibida para un aumento de temperatura, los efectos resultantes de la expansión de la red cristalina y el emparejamiento electrón-fonón [1]. El comportamiento de la energía del ancho de banda prohibida en función de la temperatura está dado por la siguiente expresión:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (3)$$

De los cuales, α y β son los parametros de Varshni, que para el caso del CdO, son $\alpha = 8 \times 10^{-4} \text{eV/K}$ y $\beta = 260 \text{K}$. De acuerdo con la ecuación (3), se observaría un corrimiento al rojo al aumentar la temperatura de la muestra:

³Esto dependiendo de la energía de enlace excitónica

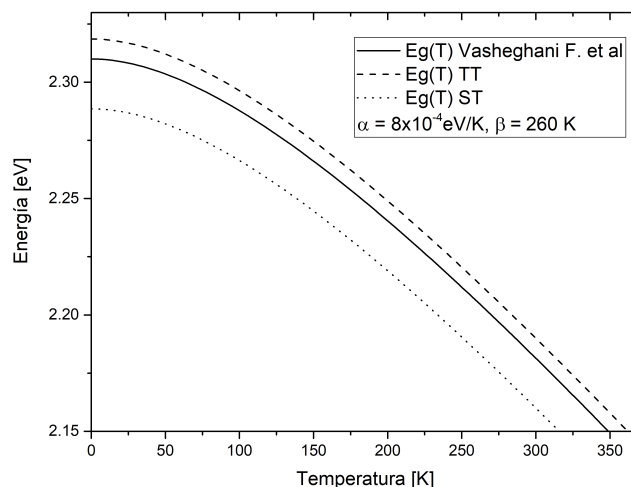


Figura 3: Dependencia del ancho de banda prohibida directa con temperatura

En la figura (3), $E_g(T)_{TT}$ y $E_g(T)_{ST}$ representan una extrapolación a $300K$ usando los valores determinados previamente (2.16 y 2.19 eV) para la energía del ancho de banda prohibida de cada muestra .

Metodología

Se preparará una película de $2\mu m$ de CdO en un sustrato de vidrio por medio de la técnica de depósito por láser pulsado (Pulsed Laser Deposition, PLD). Previamente, el blanco de CdO se obtuvo compactando polvo de CdO a una presión de $15 t/m^2$ durante 30 minutos. El depósito se llevó a cabo a una presión de 1×10^{-2} mbar, utilizando un gas mixto 80/20 Ar/O₂ como atmósfera para compensar la pérdida de oxígeno. El proceso de ablación se hizo con un láser Nd:YAG con 500 mJ a máxima energía de salida, 1064 nm de longitud de onda, 5 ns de ancho de pulso y una frecuencia de 10 Hz durante 40 minutos. Se colocó el sustrato frente al blanco con una separación de 5 cm. La densidad de energía incidente en el blanco fue de $2 J/cm^2$. El blanco se rotó durante la ablación para evitar su perforación.

Posterior al depósito, la muestra se dividió en dos partes, una de las cuales fue tratada térmicamente en aire a $T = 773 K$ durante 90 min, cambiando su color de negro a café-rojizo⁴. Se utilizó un láser de 488 nm para hacer las mediciones de fotoluminiscencia. El espectrómetro utilizado, está conformado por un monocromador, de 75cm de longitud focal y un tubo fotomultiplicador. Para controlar la temperatura se utilizó el controlador de temperatura K-20⁵, junto con el software correspondiente; lo anterior nos proporcionaba una alta estabilidad en la temperatura, facilitando las mediciones. El sistema de refrigeración funciona de acuerdo a un proceso termodinámico que incluye el efecto

⁴El cambio fue consecuencia del tratamiento térmico, que resultó en una compensación de vacancias de oxígeno, reduciendo niveles profundos, causando un aumento en la transmisión en la región visible y modificando la emisión de la película [8]

⁵Programmable Temperature Controller, Model K-20 de MMR (Micro Miniature Refrigerators) Technologies.

“Joule-Thompson”⁶. Se hicieron las mediciones para tres diferentes temperaturas (80, 90, 100 K) para la película sin tratamiento térmico y dos para la película tratada térmicamente (80 y 90 K). Los resultados obtenidos se muestran en la figura (4). Además se realizó UV-VIS y se utilizó el método Tauc [9], para determinar la energía del ancho de banda prohibida del material. La medición de la energía reportó 2.16 eV y 2.19 eV para la muestra sin tratamiento y con tratamiento térmico respectivamente [8].

Resultados y discusión

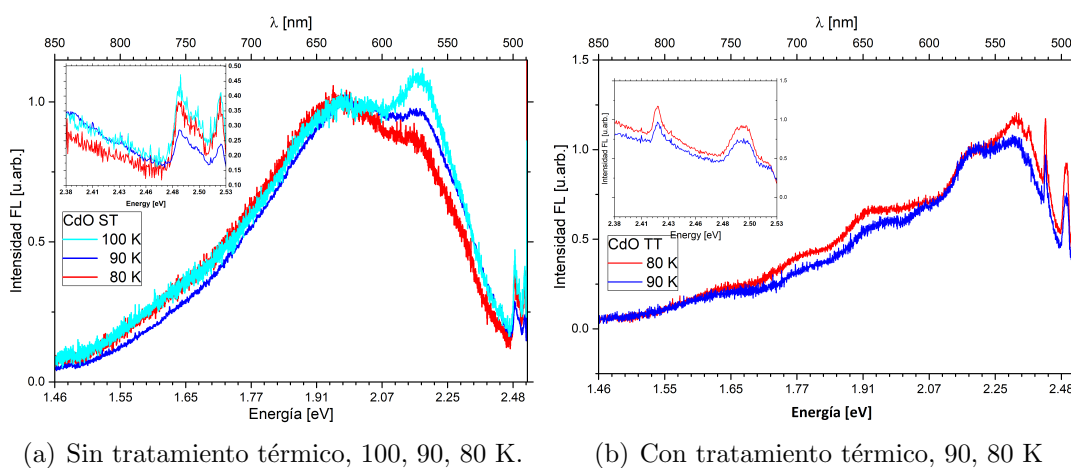
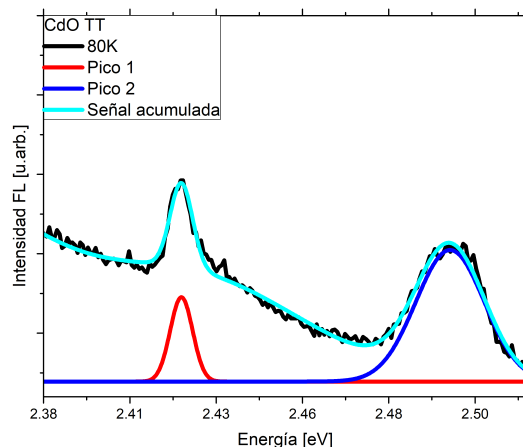
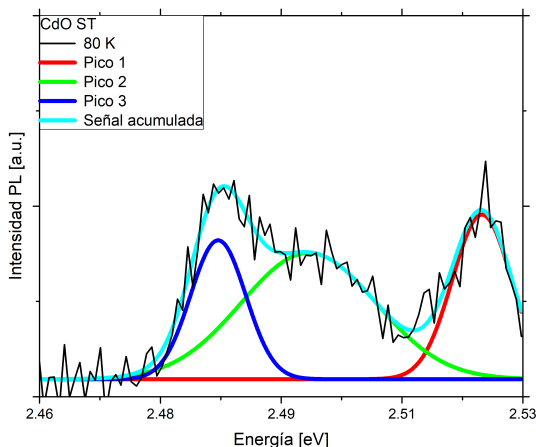


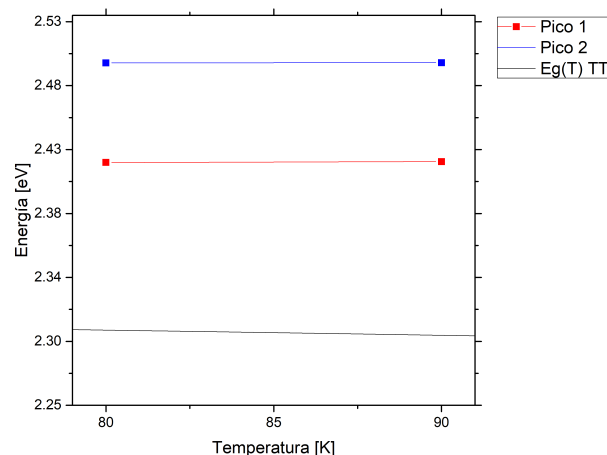
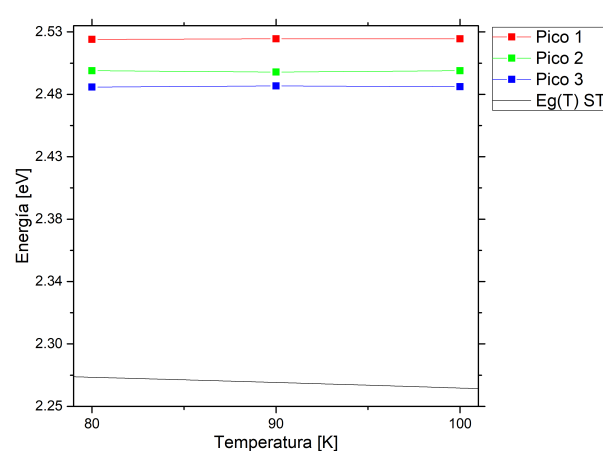
Figura 4: Emisión FL para muestras de CdO con y sin tratamiento térmico a diferentes temperaturas con amplificación en la región próxima más energética de la energía del ancho de banda prohibida.

En la figura (4.a) se muestran los espectros de fotoluminiscencia de la muestra sin tratamiento térmico. Se puede apreciar cómo el pico ubicado en $\sim 2.16\text{eV}$ baja de intensidad al bajar la temperatura. Se adjunta a la imagen una amplificación de la sección más energética, en la cual se puede apreciar la energía que nos indicaría la presencia excitónica y la existencia de nanocristales en la película (confinamiento cuántico). Por otra parte, las señales de fotoluminiscencia comprendidas entre 1.55 eV y 2.07 eV se atenúan, lo cual nos indicaría que dichas señales están relacionadas con defectos [5], [10]; vacancias de oxígeno, como se mencionó antes.

⁶En el efecto Joule Thompson, la temperatura de un sistema disminuye (o aumenta, dependiendo la temperatura inicial y el gas utilizado) al permitir que el sistema se expanda libremente manteniendo la entalpía constante. En el sistema se hace pasar gas a alta presión a través de una membrana porosa y al atravesarla se expande enfriándose considerablemente.



(a) Espectro deconvolucionado de fotoluminiscencia para los picos más energéticos para CdO ST a 80 K. (b) Espectro deconvolucionado de fotoluminiscencia para los picos más energéticos para CdO TT a 80 K.



(c) Comportamiento observado de los picos amplificados en función de la temperatura. (d) Comportamiento observado de los picos amplificados en función de la temperatura.

Figura 5: Comparación de picos

De acuerdo con la figura (5.c y 5.d) no se detecta un comportamiento igual de los picos más energéticos con la ecuación (3). La diferencia de energías no se mantiene constante. Sin embargo, es equivocado dar por hecho que no existe tal relación, ya que la falta de datos nos impide corroborar el comportamiento de los picos en un mayor intervalo. Cabe mencionar que aún así se nota cierta similitud en el desfase.

Conclusiones

Se analizaron espectros de fotoluminiscencia de una película de CdO, obtenidos a bajas temperaturas. No se observó algún desplazamiento claro de los picos ubicados en la imagen ampliada. En el rango de temperaturas medido, no se comprobó algún comportamiento similar a la ecuación



(3). Se observó una atenuación en la región verde-amarilla (Fig. 4) al tratar térmicamente la película de CdO, la cual, de acuerdo con la literatura, está relacionada con la presencia de vacancias de oxígeno en CdO. Además se logró observar emisiones excitónicas.

Referencias

- [1] Vasheghani Farahani S, Muñoz-Sanjosé V, Zúñiga-Pérez J, McConville C, Veal T, “Temperature dependence of the direct bandgap and transport properties of CdO”, *Applied Physics Letters* 102(2), p. 022102 (2013).
- [2] Pankove, J. “Optical Processes in Semiconductors.”, *Dover Publications*. (2012).
- [3] Altwein M, Finkenrath H, Konak Č, Stuke J, Zimmerer G, “The Electronic Structure of CdO II. Spectral Distribution of Optical Constants”, *Physica Status Solidi (b)* 29(1), pp.203-209 (1968).
- [4] González, G. “Investigating the Defect Structures in Transparent Conducting Oxides Using X-ray and Neutron Scattering Techniques.”, *Materials*, 5(12), pp.818-850. (2012).
- [5] Yu K, Detert D, Chen G, Zhu W, Liu C, Grankowska S, Hsu L, Dubon O, Walukiewicz W, “Defects and properties of cadmium oxide based transparent conductors”, *Journal of Applied Physics* 119(18), p. 181501 (2016).
- [6] Flores-Mendoza M, Castaneda-Perez R, Torres-Delgado G, Rodríguez-Fragoso P, Mendoza-Alvarez J, Zelaya-Angel O, “Photoluminescence in undoped (CdO)_{1-x}(InO₃/2)_x thin films at room temperature”, *Journal of Luminescence* 135, pp.133-138 (2013).
- [7] Prikhotjko A, “Absorption Spectra of Crystals at Low Temperatures”, *J. Physics USSR* 8, 257 (1944).
- [8] Quiñones-Galván JG, Lozada-Morales R, Jiménez-Sandoval S, Camps E, Castrejón-Sánchez VH, Campos-González E, Zapata-Torres M, Pérez-Centeno A, Santana-Aranda MA, “Physical properties of a non-transparent cadmium oxide thick film deposited at low fluence by pulsed laser deposition”, *Materials Research Bulletin* 76, pp.376-383 (2016).
- [9] Tauc J, “Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si”, *Materials Research Bulletin* 3(1), pp.37-46 (1968).
- [10] Wan, Q., Song, Z. T., Liu, W. L., Lin, C. L. y Wang, T. H. “ Photoluminescence and photosensitive properties of ZnO strands self-twined by nanowires” *Nanotechnology*, 15(5), pp.559-561. 2004.