

INTRODUCCION

La física del estado sólido inició el estudio experimental de los sistemas de baja dimensión prácticamente en los años 70's, cuando investigadores de los laboratorios Bell e IBM, reportaron los primeros pozos cuánticos fabricados en el laboratorio. En ese momento los científicos habían descubierto la habilidad de fabricar sistemas artificiales microscópicos en donde es posible estudiar propiedades electrónicas básicas, modificadas por la pequeñez del sistema. De entonces a la fecha, los avances tecnológicos han permitido a la industria de la microfabricación reducir las estructuras a escalas sin precedente en la historia. El material base para esta industria son los semiconductores. Las propiedades físicas de un semiconductor, entre las que destaca una banda de energías electrónicas prohibidas, lo convierten en un material idóneo para la fabricación de dispositivos electrónicos. En la Figura 1 se muestra un esquema de bandas de energía que explica las diferencias de transporte electrónico entre conductores, semiconductores y aislantes. Esta representación ideal ocurre a 0° K, y el máximo nivel energético ocupado por los electrones se denomina "nivel de Fermi".

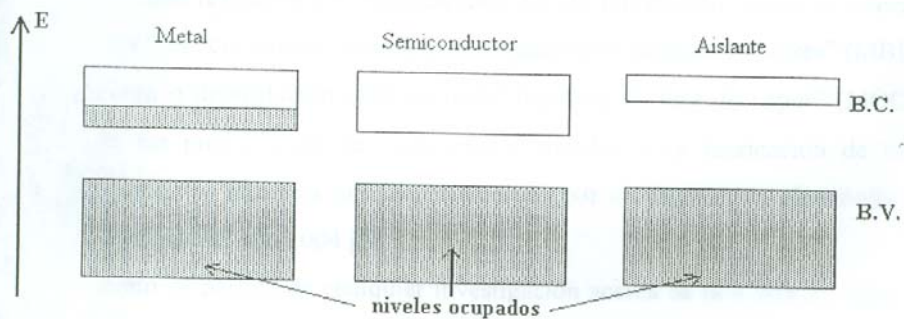


FIGURA 1. Representación del nivel de Fermi a 0° K

De acuerdo con este simple esquema, las "bandas" representan las posiciones o estados energéticos de los electrones. La banda de "valencia" es la última banda totalmente

llena de electrones. La siguiente banda llamada de "conducción", posiciona a los electrones "libres". En un metal siempre habrá electrones libres que contribuyen a la corriente eléctrica, mientras que en un semiconductor los electrones primero deben "saltar" la banda de energía prohibida, para convertirse en portadores de corriente. A su vez, los huecos que quedan en la banda de valencia también pueden moverse libremente, convirtiéndose en portadores de corriente. Sin embargo en un aislante, el ancho de la banda prohibida tiene un valor muy alto, de modo que los portadores requieren de una gran energía para pasar a la banda de conducción. La cantidad de energía necesaria para convertir en portador a un electrón a temperatura ambiente, en el caso de un semiconductor típico, es del orden de 1-2 eV, mientras que en un aislante es mucho más grande que ese valor.

Una de las razones por la cual los semiconductores han sido elegidos por la industria electrónica, es la existencia de una tecnología de fabricación de materiales altamente sofisticada, que permite reducir las dimensiones de los dispositivos a tamaños microscópicos. Wallmark [1], indicó en 1962 que los dispositivos semiconductores no podrían hacerse más pequeños que unas cuantas micras. Pero al final de esa década ya se tenían dispositivos de 1 μ de tamaño. Las estructuras más pequeñas que se fabrican, denominadas "nanométricas" o "nanoestructuras" ($1 \text{ nm} = 10^{-3} \mu\text{m} = 10^{-9} \text{ m}$), se han obtenido mediante refinados y novedosos métodos de fabricación, como la colocación de "capa por capa", el "crecimiento epitaxial de cristales por haces moleculares" (MBE) o bien por "colocación o deposición química metal orgánica en fase de vapor" (MOCVD. De acuerdo con las predicciones de consorcios dedicados a la fabricación de materiales semiconductores, los mínimos tamaños a alcanzar por un dispositivo electrónico son del orden de 70 nm para el año 2004 [2].

El punto de partida de cualquier investigación acerca de la conducta electrónica en nanoestructuras, es el estricto control tanto de las dimensiones espaciales, como de la densidad y tipo de impurezas presentes. Conforme disminuye el tamaño de los dispositivos electrónicos, las características del transporte eléctrico se vuelven sensitivas a las barreras de potencial naturales o implantadas artificialmente en la estructura. Asimismo, las fluctuaciones del nivel de impurezas modifican la naturaleza de este transporte. Por ejemplo, se ha determinado que en un MOSFET (Transistor de efecto de campo) la

Otro problema creciente es el costo de fabricación: las técnicas actuales de fabricación resultan excesivamente caras cuando las dimensiones de un dispositivo tienden a reducirse a estructuras semejantes a "puntos cuánticos" (Q-0D) [13,14]. Los puntos cuánticos ("quantum dots") son estructuras en las que los electrones se confinan en tres dimensiones. El confinamiento se produce mediante el aislamiento de una estructura de baja dimensión (tamaño) por una zona o frontera de alto potencial que impide escapar a los portadores. Un método de fabricación de estos puntos cuánticos es la depositación de un semiconductor específico, con un elevado control de la geometría del crecimiento así como de la densidad y clase de impurezas, sobre un substrato aislante, seguida de aislamiento de porciones nanométricas del semiconductor vía ataque químico o litográfico [15,16]. La búsqueda de solución al problema de costos ha llevado al diseño de otras técnicas de crecimiento relativamente baratas, que producen material de dimensiones nanométricas, pero en las que aún subsiste el problema del control del tamaño y de la densidad de impurezas. Ejemplos de tales métodos son la depositación electrolítica en medios naturales porosos [17] y la depositación mediante erosión catódica por radiofrecuencia (R.F. sputtering). La primera se refiere al crecimiento de semiconductores (o bien otros materiales) en las porosidades naturales de algunos materiales como las zeolitas [18,19], o bien óxidos de aluminio poroso anódico [20]. La segunda permite un mejor control de la impurificación, así como el crecimiento simultáneo de materiales de ancho de banda distinto. En este caso es posible obtener estructuras nanométricas "insertadas" en un medio con mayor banda de energía prohibida que produce el aislamiento de los portadores.[21-23] El material aislante se denomina "matriz". Algunos trabajos han reportado recientemente la obtención de nanoestructuras de CdTe, "insertadas" en una matriz de SiO₂. [21,24] Una matriz adecuada debe ser transparente a la radiación que permita estudiar las transiciones electrónicas en la estructura de bandas del material insertado [25].

El conocimiento exhaustivo de las características optoelectrónicas de los puntos cuánticos es fundamental para el control de las propiedades de los dispositivos basados en tales estructuras. El confinamiento determinado por puntos cuánticos puede tener un impacto importante en la dinámica de los procesos de dispersión en dispositivos electrónicos. Se ha demostrado que un láser de diodo basado en estructuras bidimensionales

de pozo cuántico, tiene mayor eficiencia y menor corriente umbral que los correspondientes dispositivos basados en díodos de volumen.[29] Se ha pronosticado además que un láser de diodo basado en puntos cuánticos debería tener una eficiencia aún mayor que el anterior. [30,31]. Los efectos visibles de naturaleza cuántica se producen cuando el tamaño de la estructura es igual o menor que el radio de Bohr efectivo del excitón del material en volumen. Éstos se reflejan como un aumento en el valor de la energía de absorción fundamental de estas nanoestructuras, con respecto al material en volumen (*bulk*). Estos efectos cuánticos han recibido considerable atención, y los intentos por modelar teóricamente diversos resultados experimentales, han sido reportados previamente por varios autores, como Brus (1983) [32], Schmidt y Weller (1986) [33], Nair (1987) [29], y Lippens y Lanoo (1989) [34]. Los modelos reportados se basan en una aproximación de masa efectiva (EMA), enlace orbital efectivo (EBOM), aproximación de enlace fuerte (TB) o bien aproximación de semipotenciales semiempíricos (SEPM).

En este trabajo se presenta un método de fabricación de puntos cuánticos a partir de tratamientos térmicos de películas delgadas amorfas de CdTe:O fabricadas mediante la técnica de erosión catódica por radiofrecuencias (R. F. Sputtering). Para este trabajo se utilizó como principal antecedente una investigación previa, en donde se diseñó un procedimiento relativamente sencillo que permite introducir oxígeno en la red cristalina del CdTe con la técnica de r.f. sputtering. [108] Ahí se muestra que el nitrógeno presente en la cámara de crecimiento de películas delgadas de CdTe eficientiza el atrapamiento de oxígeno, actuando por tanto el N₂ como agente catalizador para la penetración del oxígeno en la película de CdTe. Mediante este método, se logró introducir oxígeno en películas delgadas de CdTe en concentraciones arriba del 50 %. [26-28,35,36] De aquí se obtuvo un material amorfo que cristaliza como CdTeO₃ cuando se somete a tratamiento térmico en una atmósfera inerte. El mínimo nivel de contenido de oxígeno después del cual se amorfiza una película resultó ser de 7 % atm.

De acuerdo con estos resultados diseñamos una investigación que incluyó tres niveles de concentraciones de oxígeno: muy elevado (50-57 % atm), medio (30-33) y bajo (0-3 %). Estas características nos permitieron encontrar un menor nivel aún de amorfización que en aquel trabajo, y mediante diversos tratamientos térmicos produjimos un conjunto de

series de muestras con nanoestructuras de CdTe de diferentes tamaños de grano insertadas en una matriz de CdTeO₃. A partir de películas amorfas de CdTe:O con altas concentraciones de oxígeno, fue posible obtener películas con altas concentraciones de nanocristales de CdTe, cuya proximidad permitió la aparición de efectos de interacción entre las funciones de onda de los estados excitónicos confinados a los puntos cuánticos. Este efecto se manifiesta como un confinamiento excitónico débil. Por otro lado, de muestras iniciales con bajas concentraciones de oxígeno, se obtuvieron sistemas de nanoestructuras con menores concentraciones de nanocristales de CdTe, de manera que la interacción entre puntos cuánticos es muy pequeña. En este caso se presenta un efecto de confinamiento excitónico fuerte. De esta forma, la técnica de fabricación de nanoestructuras de CdTe nos permitió obtener sistemas con diferentes tamaños de grano y con diferentes concentraciones.

Como parte previa a la fabricación y a la caracterización de nanoestructuras de CdTe, se realizó un estudio del efecto de la introducción de oxígeno en la matriz de CdTe. En particular, se estudiaron las propiedades ópticas y estructurales de películas de CdTe con bajas concentraciones de oxígeno, con el fin de hacer un seguimiento del efecto de los esfuerzos generados por los átomos de oxígeno a medida que se introducen en la red de CdTe. Se observa que estos esfuerzos dan lugar a la estabilización de la fase hexagonal de CdTe en forma de película delgada. Como resultado de este estudio, fue posible obtener películas de CdTe en la fase hexagonal.

A continuación describimos el cuerpo de esta tesis: en el Capítulo 1 mencionamos brevemente algunos conceptos básicos relacionados con la estructura cristalina en general, y en particular la estructura del CdTe. En el Capítulo 2 se describen las técnicas de caracterización utilizadas: difracción de rayos X y absorción óptica por transmisión, a partir de cuyos resultados se describen los conceptos de estructura electrónica de bandas, transiciones electrónicas, y diagrama de fases. En el Capítulo 3 se sintetiza la teoría que describe el comportamiento de la absorción de energía, con respecto al tamaño de los puntos cuánticos, y se introduce el concepto de efecto de confinamiento excitónico. Se presentan asimismo algunos modelos teóricos. En el Capítulo 4 se describe el desarrollo experimental, detallándose la metodología seguida para la obtención de 4 series de muestras

significativas, con distintas características y parámetros de crecimiento. En el Capítulo 5 se presentan los resultados mediante los cuales se obtienen las características estructurales de las muestras, se analizan y se miden algunos parámetros físicos como tamaño de grano, distancias interplanares, etc. En el Capítulo 6 se hace una discusión de estos resultados, para relacionar el tamaño de grano y la energía de absorción, con los contenidos de oxígeno y los distintos tratamientos térmicos. Asimismo se contrastan estos resultados con los modelos teóricos presentados en el Capítulo 3, de donde se obtienen valores para las masas efectivas, la energía de enlace excitónico y la altura de la barrera de potencial para las distintas clases de cristalitos obtenidos. Finalmente, en el Capítulo 7 se agregan las conclusiones finales, así como las perspectivas que se pueden generar del presente trabajo.



Los vectores de la red cristalina se muestran en la figura con vectores de "dirección" de la red.