

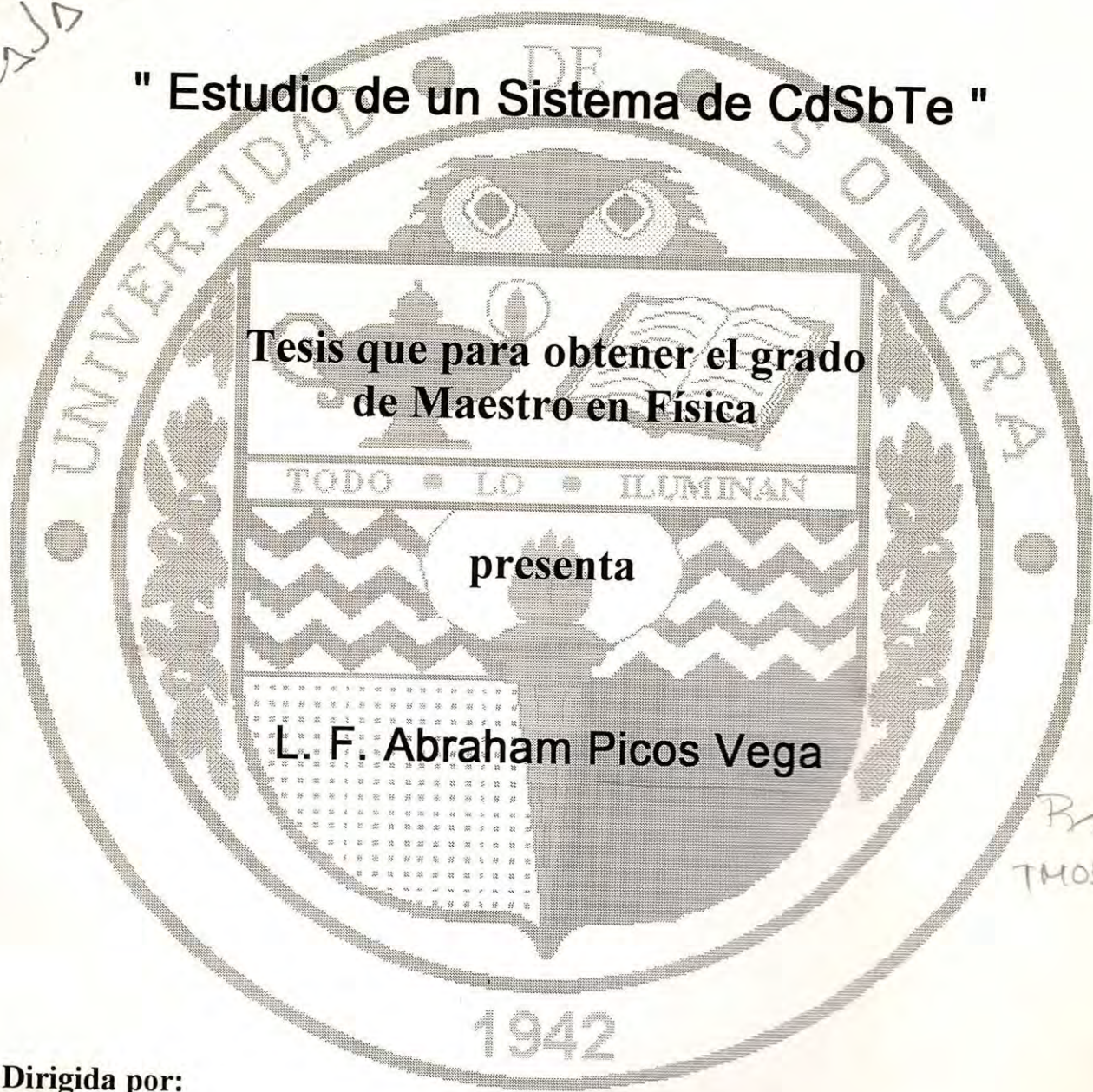
1995
Junio

BIBLIOTECA
C.I.F.-U.S.
UNIVERSIDAD DE SONORA

Centro de Investigación en Física Universidad de Sonora

Caja 2

" Estudio de un Sistema de CdSbTe "



Tesis que para obtener el grado
de Maestro en Física

presenta

L. F. Abraham Picos Vega

R 89
TMOSI

Dirigida por:

Dr. Rafael Ramirez Bon
Dr. Fco Javier Espinoza Beltran

Hermosillo, Son., 30 de Junio de 1995

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Contenido

Lista de figuras	ii
Lista de tablas	iv
1 Introducción	1
2 Fundamentos teóricos	5
2.1. Estructura de los sólidos	5
2.1.1. La formación de los sólidos	7
2.1.2. Estado amorfo y estado cristalino	7
2.1.3. Estado policristalino	9
2.1.4. El proceso de "Quenchado"	9
2.2. Caracterización estructural y los rayos-X	10
2.3. Absorción óptica	11
2.3.1. Absorción intrínseca o fundamental	12
2.4. Resistividad eléctrica	14
2.5. Percolación eléctrica	17
2.6. Espectroscopia de electrones Auger (AES)	18
3 Resultados experimentales y discusión	20
3.1. Preparación de las muestras	20
3.2. Caracterización estructural	22
3.3. Caracterización óptica	29
3.4. Caracterización eléctrica	31
3.5. Composición química	36
4 Conclusiones	38
Bibliografía	43

Lista de figuras

- 2.1 Representación esquemática en dos dimensiones de a) un sólido cristalino, b) un sólido amorfo, y c) un fluido. [4,5]
- 2.2 Diagrama del cambio de fase líquido-sólido por enfriamiento de un material
- 2.3 Ajuste a varias Gaussianas de un espectro de difracción de rayos-X
- 2.4 a) Esquema de la medición del espectro de absorción óptica de un espécimen de espesor d y coeficiente de absorción α . b) Proceso de absorción óptica.
- 2.5 a) Absorción intrínseca para transiciones de entre bandas directas, b) y transiciones ópticas en un semiconductor con bandas de energía complejas [10].
- 2.6 Transiciones directas [5,10,11].
- 2.7 a) Dimensiones de la muestra, b) Configuración de los contactos para la aplicación del voltaje
- 2.8 Ejemplo de percolación eléctrica para un material compuesto de esferas conductoras (negras) y esferas aislantes (blancas).
- 3.1 Diagrama del sistema de crecimiento utilizado para la elaboración de las películas de CdTeSb
- 3.2 Diagrama de la difracción de rayos-X para las películas.

- 3.3 Espectros de difracción de rayos-X de las series b1, b2 y b3 respectivamente
- 3.4 Espectros de difracción de rayos-X de a) serie b4, b) serie b5, c) serie b6.
- 3.5 Espectros de difracción de rayos-X para las series b1 a la b6 con a) sustrato a temperatura ambiente (RT), b) temperatura de sustrato 100°C.
- 3.6 Espectros de difracción de rayos-X para las series b1 a la b6 con a) temperatura de sustrato 150 °C, b) temperatura de sustrato 200 °C y c) temperatura de sustrato 250 °C.
- 3.7 Derivadas respecto a la energía, de los espectros de absorción de las series b1-b2.
- 3.8 Derivadas respecto a la energía, de los espectros de absorción de las series b3-b4.
- 3.9 Arreglo experimental utilizado en la medición de la resistividad de las películas por la técnica de dos puntas.
- 3.10 Resultado de una medición de corriente para distintos voltajes aplicados. La pendiente de la recta esta relacionada con 1/R por la ley de Ohm.
- 3.11 Resistividad a) en función de la temperatura de crecimiento (T.S.) y b) en función del número de serie (% Sb medido en área).
- 3.12 Porcentaje de Antimonio incorporado en cada una de las películas como función de la temperatura de crecimiento.
- 4.1 Diagrama de las distintas estructuras que se obtienen del crecimiento de materiales de CdSbTe para distintas concentraciones de Antimonio y temperaturas de sustrato.
- 4.2 Diagrama de los distintos valores de resistividad (ρ) de cada una de las películas de CdSbTe crecidas mediante la técnica de r. f. sputtering para distintas concentraciones de Antimonio y temperaturas de sustrato.
- 4.3 Comportamiento de la cantidad de Cadmio y Telurio con la entrada de Antimonio en la red de CdTe.

Lista de Tablas

- 2.1 Parámetros de percolación para distintas estructuras en 1, 2 y 3 dimensiones.
- 3.1 Número de serie y área relativa ocupada por el Antimonio (Sb) para cada serie de temperaturas de crecimiento.
- 3.2 Tamaños de grano de las películas de CdSbTe para las diferentes temperaturas de sustrato (T.S.) y números de serie (bn). Las medidas están dadas en unidades de Angstroms (Å).

Capítulo 1

Introducción

Muchos de los dispositivos basados en materiales semiconductores que se utilizan en diversos equipos comerciales hoy en día, ya habían sido desarrollados décadas atrás, aunque el mayor tiempo de su existencia se vieron confinados a los laboratorios como elementos de algún equipo experimental, equipo militar, satélites espaciales o simplemente como materiales experimentales que por su alto costo de producción necesitaban de una nueva tecnología para su fabricación [1].

Gracias al avance que se ha logrado en la búsqueda de nuevos materiales con mejores propiedades físicas, así como el mejoramiento de las técnicas de preparación de los mismos y el progreso de la tecnología de diseño de dispositivos, ha sido posible que los dispositivos que de ello derivan sean el punto medular para el crecimiento de la cada vez más importante industria de la electrónica.

Las celdas solares de película delgada, los dispositivos activos, y varios otros instrumentos ópticos son algunos ejemplos de la aplicación de los nuevos materiales, de la mejora en las técnicas de crecimiento y el diseño de dispositivos.

Los materiales semiconductores que dieron lugar a la industria de la electrónica actual son el Silicio (Si) y el Germanio (Ge). Dos elementos semiconductores del grupo IV de la tabla periódica de fácil dopaje. Sin embargo, debido al alto costo de producción de nuevos dispositivos basados en el Silicio o el Germanio, la comercialización de los productos que en ello se basan se vuelve muy difícil. Además la creciente necesidad de materiales para aplicaciones optoelectrónicas, donde los materiales deben poder emitir

luz, limita la aplicación de estos materiales (Si y Ge) por no ser luminiscentes (gap indirecto).

Es por ello que se han venido desarrollado investigaciones sobre nuevos materiales semiconductores, compuestos con elementos de los grupos II-VI de la tabla periódica, los cuales por tener gap directo son luminiscentes [2]. Entre estos se encuentra el Telururo de Cadmio (CdTe), que ha encontrado una variedad de aplicaciones en forma de cristal simple, como detector de radiación nuclear en los espectrómetros de rayos gama y rayos-X, como modulador electro-óptico y como sensor óptico en el infrarrojo, entre otras aplicaciones [3].

Además, la disponibilidad de CdTe de la más alta calidad con un ancho de banda prohibida de 1.5 eV, que casualmente corresponde al máximo de intensidad del espectro de la luz solar que logra llegar a la superficie terrestre, y la necesidad de fuentes alternas de transformación de energía impulsó a la examinación de este material como un material óptimo para la construcción de celdas solares.

Aunque el CdTe no causó gran impacto en el mercado de los semiconductores, como lo hicieron el Silicio y el Germanio, el interés en las aplicaciones del CdTe anteriormente mencionadas, a la par con otras aplicaciones prometedoras basadas en el mismo material (electroluminiscencia, dispositivos de micro-ondas, ventanas para láseres de alta potencia, etc.) han estimulado considerablemente la investigación básica sobre los cristales simples de este material.

Por otro lado, la fabricación de materiales en forma de película delgada ofrece la ventaja de que su obtención es más fácil, más barata y en algunos casos pueden tener propiedades iguales o adicionales respecto a los mismos materiales en forma de cristal. Tal es el caso del Silicio amorfo, que tiene propiedades ópticas no presentes en el mismo material en forma de monocristal.

El avance en el desarrollo de nuevas técnicas de crecimiento de materiales como películas delgadas, ha provocado que se de un nuevo impulso a la investigación de nuevos materiales con propiedades específicas. Para comparar simplemente, mediante el método de *crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE)* pueden crearse materiales de la más alta calidad y con propiedades casi totalmente controladas; sin embargo, el alto costo del equipo que aquí se utiliza, así como el costo por mantenerlo operando, hace que la aplicación tecnológica de los materiales producidos por este medio sea prácticamente imposible. Para evitar este problema pueden utilizarse otras técnicas de crecimiento más baratas, pero que tienen la desventaja que no se pueden controlar al mismo nivel las propiedades del material. Esto implica que se debe hacer un estudio amplio sobre el comportamiento de las propiedades físicas de cada material obtenido

mediante este procedimiento. En particular, la técnica de erosión catódica por radiofrecuencias (r.f. sputtering) resulta ser barata comparada con la de MBE, además de su versatilidad.

En cuanto al problema mencionado de que no todos los materiales poseen las propiedades que uno quisiera para cierta aplicación, por lo que se tiene que buscar alguna modificación en el mismo material, un material parecido, etc.; o bien, el material que tiene las propiedades requeridas también tiene un costo muy elevado que encarece el producto final. La forma más común de enfrentar estas dificultades en la investigación de nuevos materiales, es fabricar las muestras bajo ciertas condiciones controladas y analizar las propiedades de los materiales resultantes, para poder identificar la relación o conexión que tienen cada uno de los parámetros de fabricación utilizados con las propiedades físicas obtenidas. En otras palabras, es necesaria la caracterización completa de cada material.

Esto tiene dos contribuciones muy importante, pues ayuda al desarrollo de nueva tecnología y además crea nuevos campos en la investigación básica.

En lo que respecta a este trabajo de tesis, se hizo un estudio de un lote de películas delgadas de CdSbTe crecidas bajo condiciones iniciales estables por la técnica de erosión catódica por radio frecuencia (r.f. sputtering), variando los parámetros de crecimiento de temperatura del sustrato y la cantidad de antimonio utilizado en la mezcla. El sistema se creció con el objetivo inicial de dopar el material CdTe con impurezas de Antimonio para ver que pasaba con la resistividad del semiconductor y como es que este se comporta cuando se crece en forma de películas delgadas. Como se mencionó antes, el costo para la fabricación de este tipo de materiales es sumamente bajo en comparación con el crecimiento de cristales por otra técnica más cara que la de r. f. sputtering.

Lo que se hizo en el presente trabajo, fue describir las características de las películas que se obtuvieron, tratar de encontrar la conexión entre las propiedades físicas de interés, como resistividad eléctrica y estructura atómica, con los parámetros de crecimiento utilizados: *concentración de Antimonio y temperatura de sustrato*.

La tesis esta estructurada de tal manera que el lector pueda comprender con facilidad el significado de cada una de las mediciones realizadas, el porqué y para qué, sin necesidad de tener conocimientos muy profundos de la física del estado sólido. Para ello se dan los fundamentos teóricos de las principales propiedades que se analizaron, como los tipos de estructuras sólidas que puede formar el material, cómo es que se forman, el significado de la difracción de rayos-X, la absorción de luz por el material y su relación con los estados electrónicos posibles del material (estructura de bandas de energía), la resistividad eléctrica, etc. Todo esto se describe en el capítulo 2, mientras que el capítulo

3 se dedica específicamente a presentar los resultados de cada una de las mediciones , especificando el equipo y las condiciones que se usaron, analizando cada una de ellas de acuerdo a lo dictado en el capítulo anterior. En este proceso se le da mayor énfasis al análisis del comportamiento de las propiedades estructurales y eléctricas en función de los parámetros de crecimiento de temperatura de sustrato y concentración de Antimonio introducido en la película, tratando de encontrar una relación que explique la conexión entre las propiedades y las condiciones de crecimiento del material obtenido. Finalmente vienen las conclusiones en el capítulo 4, donde se hace una exposición detallada de cuales fueron las relaciones entre las propiedades y las condiciones de crecimiento, los tipos de materiales que se pueden obtener y bajo que condiciones, etc. Para ello se hace uso de gráficas, que ilustran mucho mejor todos los detalles que se han tratado de explicar y sobre los que finalmente se dicta la conclusión del análisis. También se da una lista de perspectivas de investigación que surgen como consecuencia de este trabajo de tesis.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1. Estructura de los sólidos

Tradicionalmente el concepto de sólido ha sido asociado con el de *crystal*; en la mayoría de los libros de texto que tratan sobre la física del estado sólido se dedican al estudio de las propiedades de los cristales. Actualmente la investigación de los sólidos amorfos y policristalinos es un campo de investigación muy activo, dentro de la rama de *materia condensada*; además, se encuentra especialmente fascinante por el hecho de que muchas de las herramientas matemáticas utilizadas en el estudio de cristales, tales como la teoría de grupos en el estudio de simetrías, funciones periódicas de Bloch, zona de Brillouin, etc. no pueden usarse para este tipo de materiales. La causa de esto se debe a la ausencia de periodicidad, que es la base fundamental para las teorías mencionadas. La diferencia entre los sólidos amorfos y los sólidos cristalinos se encuentra precisamente en *la periodicidad*. Podemos decir que un cristal es un arreglo regular de puntos que tienen asociada una base de átomos a cada uno de ellos. Además, este conjunto de puntos tiene una amplia gama de propiedades de simetría, y se puede generar mediante la combinación lineal de tres vectores unitarios linealmente independientes, **a**, **b**, **c** (vectores base), que cumplen con la condición de traslación:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{T} \quad ; \quad \mathbf{T} = m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b} + m_3 \mathbf{c} \quad m_1, m_2, m_3 \text{ números enteros}$$

donde \mathbf{r} y \mathbf{r}' son vectores de posición de dos puntos diferentes de la red. Los planos que forma la red cristalina se pueden identificar mediante un sistema de índices conocido como *índices de Miller*, los cuales se obtienen de la siguiente manera:

- se toman los puntos de corte entre el plano y los ejes \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , que son m_1 , m_2 , m_3 y se obtienen los recíprocos ($1/m_1$, $1/m_2$, $1/m_3$)
- se toma el mínimo común denominador (M) de $1/m_1$, $1/m_2$, $1/m_3$ y se multiplica por este
- la terna resultante son los índices de Miller y definen el plano $(h k l) = (M/m_1 M/m_2 M/m_3)$

Por otro lado, en los sólidos amorfos no está presente la periodicidad como en un cristal; sin embargo ésta existe a corto alcance hasta unas cuantas distancias interatómicas. Dada esta situación no podemos definir una red periódica para el material y por consiguiente no hay vectores base, propiedades de traslación, no se pueden definir planos y etiquetarlos con índices, etc. Lo único que queda, en semejanza con el cristal son los tipos de enlaces atómicos y las distancias interatómicas.

Una imagen ilustrativa de ésta similitud puede verse mediante las figura 2.1.

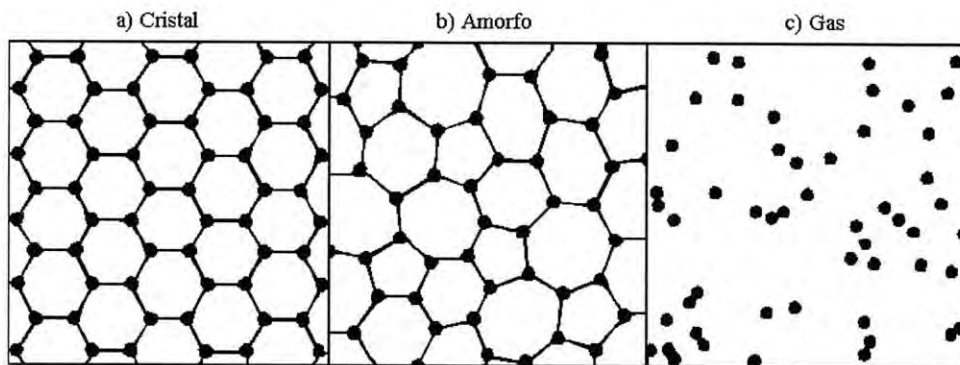


Figura 2.1. Representación esquemática en dos dimensiones de a) un sólido cristalino, b) un sólido amorfo, y c) un fluido.[4,5]

La figura 2.1.a muestra el orden de "largo alcance" de un cristal, pues si tomamos uno de los hexágonos y lo repetimos sucesivamente se puede construir el cristal bidimensional. Este no es el caso de la figura 2.1.b, si bien en ella falta orden en el arreglo, las posiciones de los puntos no es completamente arbitraria ya que si quitamos un punto cualquiera y dejamos de ver la figura al volver a ponerlo en su sitio sabremos exactamente donde debe ir colocado. Sin embargo, no podemos decir lo mismo de la figura 2.1.c. Aquí, los puntos "no están" estables ni presentan periodicidad alguna.

En resumen, la palabra *desorden* en un sólido amorfo significa simplemente que su estructura atómica no presenta regularidades, empero tiene enlaces bien definidos, cierto número de primeros vecinos homogéneamente distribuidos, etc.

Falta por aclarar el concepto de *solidez*. Por comparación con las figuras 2.1.a,b y 2.1.c el factor importante que las distingue es que, tanto 2.1.a y 2.1.b tienen estructura, mientras que 2.1.c no la tiene. Por consiguiente podemos afirmar que un material amorfo o cristalino, con estas características es un sólido.

2.1.1. La formación de los sólidos

Imaginemos un arreglo de átomos separados por distancias infinitas uno de otro y procedamos a acercarlos; los acercamos tanto que las distancias que los separan ya no pueden ser más pequeñas y suponemos que llegan a un equilibrio. Físicamente esto es posible si hacemos enfriar un gas lo suficiente para que pase por el estado líquido y continuamos enfriando hasta que solidifique.

El mecanismo involucrado en la formación de estados cristalinos, amorfos o policristalinos por condensación de fases vapor y líquido depende primeramente del tiempo que los átomos o cúmulos de átomos interaccionan para formar enlaces en estructuras estables y metaestables. Por ejemplo, la cristalización es el ordenamiento de alto rango de átomos en una red periódica de fase sólida cerca de las condiciones de equilibrio. La formación de los sólidos cristalinos se ha estudiado ampliamente, a diferencia de los sólidos amorfos, sobre los cuales existen pocos tratamientos teóricos.

2.1.2. Estado amorfo y estado cristalino

Dependiendo de la rapidez con la que enfriamos las fases vapor o líquido, el sólido formado puede ser un cristal o bien un amorfo. Por ejemplo, si observamos la figura 2.2, vemos que el cambio de fase se produce a la temperatura T_f . La curva del material amorfo llega más rápido a esta temperatura comparado con la del cristal. En ambas situaciones se da un cambio de volumen, siendo este continuo en el caso del amorfo (caso 2) y discontinuo para el cristal (caso 1). Además en el caso 2 el cambio es notorio al rededor de la temperatura T_g , a diferencia del caso 1 que sufre el cambio brusco exactamente en el valor de temperatura T_f . Nótese que la solidificación del material amorfo no presenta cambios bruscos en su volumen; sin embargo, el comportamiento del mismo con la temperatura en T_g es suficiente evidencia para detectar el cambio de fase de líquido a sólido.

Para que la sustancia solidifique en cristal, es necesario que primero se formen centros de nucleación para luego crecer con la propagación de la fase cristal líquido. En el caso de los

amorfo la transición líquido-cristal se evita pasando rápidamente el régimen de temperaturas T_f y T_g . Cuando la temperatura está entre $T_g < T < T_f$, la sustancia líquida se encuentra en "peligro" de nucleación y de crecimiento de cristalitas.

El proceso de generación de sólidos (amorfo o cristalino) descrito anteriormente se le conoce como "quenching" y es el más utilizado para la creación de materiales amorfo.

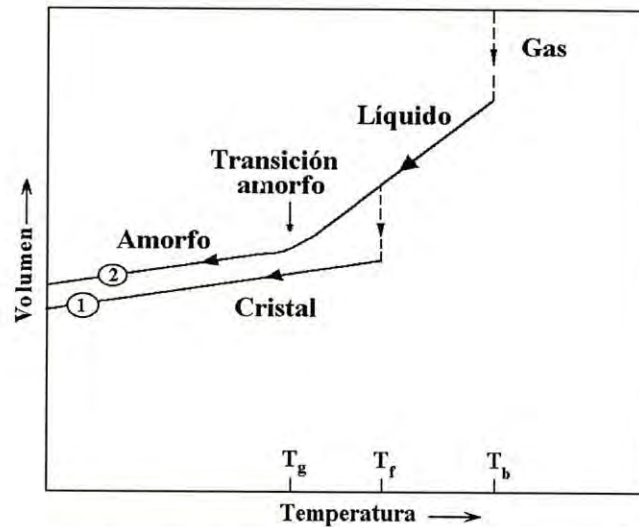


Figura 2.2 Diagrama del cambio de fase líquido-sólido por enfriamiento de un material

Sin embargo, no todas las sustancias tienen la misma velocidad de enfriamiento y es necesario entonces echar mano de diversas técnicas dependiendo del tipo de sustancia que se trate. Sobre todo, se trata de pasar rápidamente el intervalo de temperaturas en el cual el material corre "peligro" de transformarse en cristal. Muchas de estas técnicas son muy conocidas, como por ejemplo los procesos de vaporización, electrolíticos, sputtering.

Todos estos procesos tienen en común que llevan a los átomos desde una temperatura elevada (estado líquido o de vapor) hasta la temperatura de transformación. Dependiendo de la velocidad del "quenching" requerida será el método utilizado. Otro mecanismo auxiliar es el de implantación de iones, en el material previamente cristalino, a través de la superficie.

Por otro lado, los enlaces comunes en el estado cristalino, todavía son predominantes en los sólidos amorfo. La estabilidad termodinámica para cualquier forma cristalina se obtendrá para la configuración de enlaces, a una temperatura dada, con la energía libre más baja [4]. El enfriamiento rápido desde una temperatura o estado de alta energía en la fase líquida o de vapor anticipa que los átomos se relajen a su estado de menor energía. Por consiguiente los elementos que pueden tener varias configuraciones tendrán también varios estados de enlace disponibles.

El quenchado además asegura que los átomos no formen cúmulos inestables o estables más allá de cierta medida, como resultado de las cinéticas y direcciones de crecimiento con orientaciones preferenciales.

2.1.3. Estado Policristalino.

Para determinar el estado policristalino, con orden de corto alcance "más grande" que en un amorfo, la estabilidad termodinámica no solo está dictada por la configuración de enlaces cristalinos con la menor energía libre, sino también por la energía de frontera de grano de los cristalitos, difusión superficial, y coalescencia (unión) del sustrato. Los granos o cristalitos se forman por nucleación independiente, espaciados uno con respecto a otro y por procesos de crecimiento orientados aleatoriamente. Su tamaño entonces está controlado por el número de centros de nucleación debido a que estos crecen hasta donde los granos vecinos se lo permiten. También pueden incrementarse en número mediante un quenchado rápido o sembrándolos con aditivos, o usando un sustrato altamente erosionado. La recristalización puede inducirse mediante un tratamiento térmico, lo que reduce el área superficial de la frontera de grano por difusión. La deposición de materiales con estructura cristalina como la Zincblenda o NaCl muestran en general un alto grado de orientación preferencial normal al plano del sustrato [3].

2.1.4. El Proceso de "Quenchado".

El proceso de quenchado en la generación de sólidos amorfos, policristalinos o cristalinos, involucra simultáneamente el enfriamiento rápido de una fase de vapor o líquido, pasando por las temperaturas de transformación de fase, y la formación de enlaces cristalinos en un estado de fase líquida o sólida, respectivamente. La razón de enfriamiento necesaria para formar un estado amorfo debe aproximarse a una razón determinada por fluctuaciones térmicas (calor latente, calor específico de la sustancia) a la temperatura de transformación, que ocurre cuando los átomos y/o los cúmulos se ven posibilitados a interactuar por un período de tiempo corto. El tiempo máximo de interacción está determinado, aproximadamente, por el tiempo que toma a los enlaces formar un orden de corto alcance $\sim 10 \text{ \AA}$. Una vez que los enlaces se han formado, las ondas de red comienzan a propagarse a una velocidad de 10^5 cm/s . Por lo tanto, el máximo tiempo de interacción es 10^{-12} s , el cual es cercano al período de vibración de la red (período de Debye). Si la magnitud de la fluctuación térmica o el rango de cristalización es 1°C , entonces la razón de enfriamiento tendrá que aproximarse a $10^{12} \text{ }^\circ\text{C/s}$ para obtener un estado amorfo [4].

En conclusión: el crecimiento de cualquiera de los estado amorfo o policristalino es independiente del sustrato (suponiendo que no hay interacción sustrato película), y un material

amorfo puede transformarse al estado policristalino pero no al revés. Esta irreversibilidad indica que el estado cristalino tiene menor energía de red. Entonces el estado policristalino puede transformarse también a un estado de monocristal mediante la reducción de su energía de superficie interna (frontera de grano).

2.2. Caracterización estructural y los rayos-X

Una de las técnicas más convencionales para determinar la estructura atómica de los materiales, es sin duda la difracción de rayos-X. Es útil en la caracterización estructural ya sea de sustancias líquidas o sólidas y se usó por primera vez en 1912 [5] para el estudio de cristales. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos-X con longitud de onda del orden de la separación interatómica del material para obtener un patrón de difracción, que da la información referente a la estructura periódica del material. El espectro que se obtiene es la transformada de Fourier de la estructura periódica física del objeto en estudio, y específicamente para un cristal, esta corresponde a el mapeo de la *red recíproca*. A diferencia de ello, la estructura física o red directa del cristal, se puede obtener mediante una imagen de microscopio con la suficiente resolución.

Para una estructura periódica, el patrón de difracción nos da información muy completa debido a que muchas de las propiedades, que son también periódicas, pueden expresarse en forma de serie de Fourier, para lo cual ya se tiene una transformada que las relaciona. Además de esto, la misma periodicidad da lugar a que las reflexiones del haz incidente en los planos cristalinos cumplan con la condición (Ley de Bragg):

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

donde d es la separación entre los planos paralelos al sustrato, θ es el ángulo de incidencia del haz, n es un entero y λ es la longitud de onda del haz.

Cuando el material es amorfo, el espectro consiste de uno o más picos de difracción ensanchados (anillos difusos), muy distintos a los de una muestra de cristal en polvo, cuyo patrón de difracción presenta varios picos bien definidos que corresponden a las diferentes orientaciones de los cristalitos que lo componen. En el caso de una película policristalina el espectro es parecido, pues la película se encuentra compuesta de microcristales con diferentes orientaciones [6]. Sin embargo, si el crecimiento de la película es epitaxial o preferencial, la orientación cristalográfica de los microcristales es determinada por la orientación del sustrato, observándose así un solo pico en el espectro de difracción.

La aparición de un pico de difracción en el espectro depende, aparte de la ley de Bragg, del factor de estructura del material. Este contiene la información referente a las posiciones

relativas de los átomos de la base que conforman el cristal, además del factor atómico de forma, que está relacionado con la distribución electrónica de los átomos [5,7,8].

Por otro lado, el ancho de los picos de difracción de una muestra de polvo se relaciona con el tamaño de los cristalitas que lo forman [9], mediante la fórmula de Scherrer para una estructura cúbica:

$$B(2\theta) = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta}$$

donde $B(2\theta)$ es el ancho medio del pico en radianes, λ es la longitud de onda del haz de rayos-X y L es el tamaño del grano o cristalito. La fórmula fue desarrollada como una aproximación para calcular el tamaño de los microcristales de muestras de cristal en polvo a los que se les tomaba su espectro de difracción por el método de Debye-Scherrer. Básicamente, ésta aproximación consiste en suponer que todos los cristalitas son similares y que tienen forma y estructura cúbicas. Además, también se asume que la forma de los picos de difracción es gaussiana (ver figura 2.3). La fórmula de Scherrer ha sido ampliamente utilizada para estimar el tamaño de grano de materiales policristalinos con estructura diferente a la cúbica. Esta aproximación resulta adecuada si para cada reflexión de los planos hkl , el tamaño de grano (L) se interpreta como el tamaño promedio de los cristalitas en la dirección perpendicular a los planos de reflexión [9].

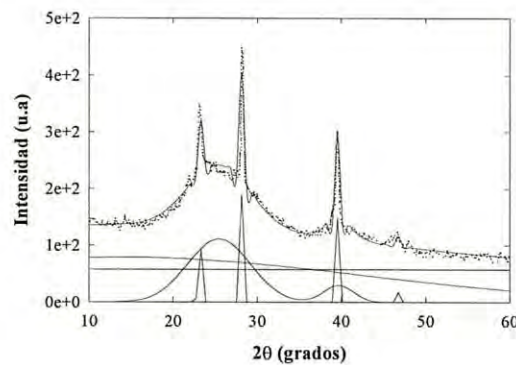


Figura 2.3. Ajuste a una Gaussiana, de un pico del espectro de difracción de rayos-X

2.3. Absorción Óptica.

La determinación del espectro de absorción óptica, es el método más directo y quizá el más sencillo para estudiar la estructura de bandas o las transiciones electrónicas posibles de un semiconductor. Experimentalmente, esto se hace mediante la comparación de dos haces de luz,

uno de los cuales atraviesa la muestra, mientras que el otro permanece como referencia (figura 2.4b). El fenómeno de absorción óptica consiste en lo siguiente, al incidir un haz de luz de intensidad I sobre una capa de espesor dx (figura 2.4a), el material absorbe parte de esa luz reduciéndola en dI . La cantidad de energía absorbida es proporcional a la energía que incide sobre la capa y al espesor de la misma capa absorbente.

$$-dI = \alpha I dx \quad \text{o bien} \quad I = I_0 e^{-\alpha d}$$

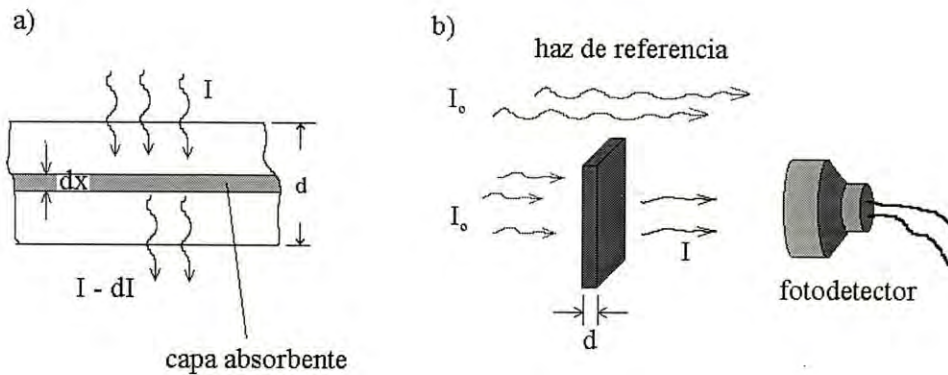


Figura 2.4. a) Esquema de la medición del espectro de absorción óptica de un espécimen de espesor d y coeficiente de absorción α . b) Proceso de absorción óptica.

α es el coeficiente de absorción óptica, característico para cada material y expresa la cantidad de energía absorbida del haz de intensidad unidad por la capa de espesor unidad. Su dependencia con la frecuencia o la longitud de onda se conoce como *espectro de absorción óptica*.

2.3.1. Absorción intrínseca o fundamental

La absorción de radiación por un semiconductor puede estar vinculada con la excitación de los electrones libres o ligados, así como la variación de la energía vibracional de los átomos de la red. Si un semiconductor absorbe un fotón y los electrones de valencia adquieren una energía, igual o mayor que el ancho de la banda prohibida, que los hace brincar a la banda de conducción, entonces se dice que la absorción es fundamental o intrínseca [10].

Es importante establecer que para el estudio de la absorción intrínseca se debe tener en cuenta la configuración de las bandas de energía del material, ya que se pueden presentar dos tipos de absorción intrínseca: en uno de ellos el mínimo de la banda de conducción se encuentra exactamente en el mismo valor de vector de onda $|\mathbf{k}|$ que el máximo de la banda de valencia en la zona de Brillouin (transición directa), (figura 2.5a). En el otro caso sucede lo contrario

(transición indirecta), las posiciones del máximo y mínimo de la banda de valencia y de conducción respectivamente no corresponden (figura 2.5b).

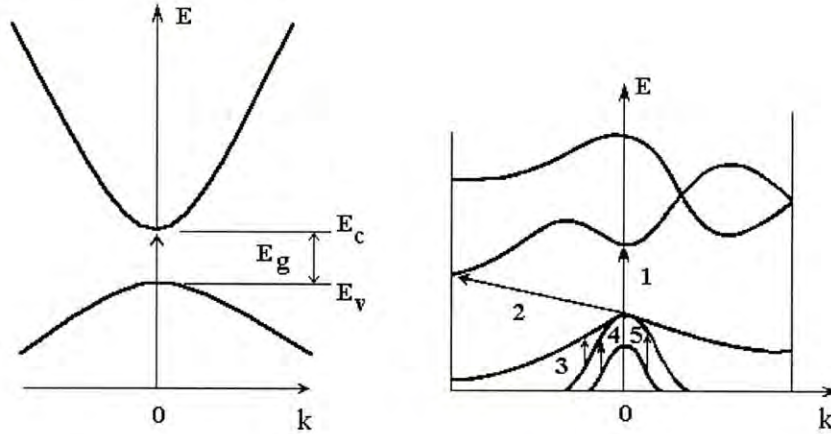


Figura 2.5. a) Absorción intrínseca para transiciones de entre bandas directas, b) y transiciones ópticas en un semiconductor con bandas de energía complejas [10].

Las transiciones de los electrones por la banda prohibida ocurrirán antes que nada entre estados energéticos correspondientes al máximo de la banda de valencia y al mínimo de la banda de conducción, es decir para valores del vector de onda \mathbf{k} próximos a cero. Como la magnitud del vector de onda de un fotón ($k_f \sim 10^5 - 10^1 \text{ cm}^{-1}$) comparada con la de un electrón ($k_e \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$), es realmente despreciable. Por lo tanto

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = 0$$

Esta ecuación es precisamente, la regla de selección para las transiciones electrónicas directas. Su significado es que durante la interacción del electrón con el campo electromagnético, sólo pueden efectuarse aquellas transiciones para las que el vector de onda se conserve.

Las transiciones verticales o directas pueden examinarse en base a la suposición de que las bandas de valencia y de conducción poseen simetría esférica alrededor de $\mathbf{k} = 0$. Cada estado inicial E_i está relacionado con un estado final E_f de la forma $E_f = h\nu - |E_i|$ (ver figura 2.6). Para bandas parabólicas:

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad \text{y} \quad E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}$$

donde $E_g = E_f(0) - E_i(0)$ es la anchura de la banda prohibida; m_e^*, m_h^* son las masas efectivas del electrón y del hueco respectivamente.

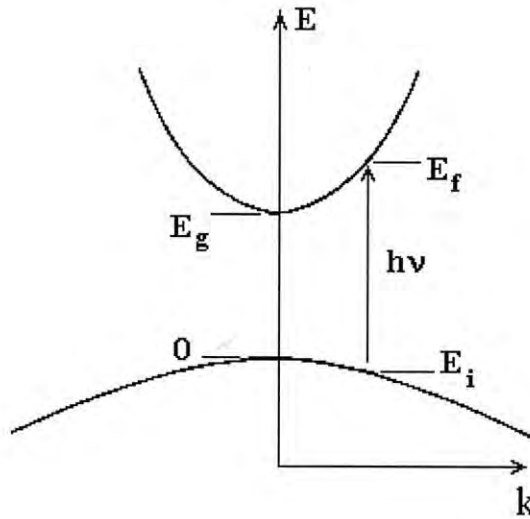


Figura 2.6. Transiciones directas[5,10,11].

El coeficiente de absorción correspondiente es:

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2}$$

donde A^* es una constante [10,11]

2.4. Resistividad eléctrica

Dentro de las propiedades que son de importancia relevante para determinar la aplicabilidad de los semiconductores, se encuentran las propiedades electrofísicas, de las cuales la resistividad (específica para cada sustancia) es uno de los parámetros más importantes. Las sustancias también se clasifican de acuerdo a sus resistividad, que denotaremos como ρ :

Metal	$\rho \sim 10^{-6} - 10^{-4}$	$\Omega\text{-cm}$
Semiconductor	$\rho \sim 10^{-4} - 10^{10}$	$\Omega\text{-cm}$
Dieléctricos	$\rho > 10^{10}$	$\Omega\text{-cm}$

La simple determinación del comportamiento de la corriente eléctrica, que fluye por un material, con la aplicación de distintos voltajes, nos da información de que tan conductiva o resistiva es la sustancia. El comportamiento más sencillo corresponde a una línea recta, es decir que cumple con la ley de Ohm para circuitos ($I = V/R$). Para efecto de comprensión, supongamos que tenemos una muestra rectangular con las dimensiones que presenta la figura 2.7a, y con dos contactos óhmicos como en la figura 2.7b.

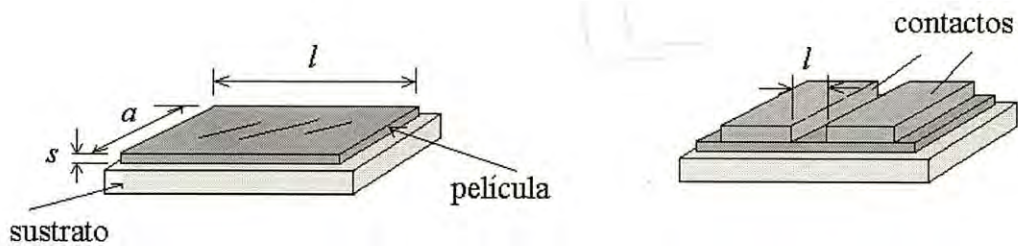


Figura 2.7 a) Dimensiones de la muestra, b) Configuración de los contactos para la aplicación del voltaje

Aplicamos una diferencia de potencial entre los contactos de manera que se genere un campo eléctrico de magnitud E con una distribución homogénea entre los contactos. Suponemos además que el espesor de la muestra es tan pequeño, comparado con su longitud, que el campo eléctrico en el interior del material es constante y está orientado en la dirección perpendicular a la sección transversal de la muestra. El efecto del campo eléctrico, para una dimensión, es producir una densidad de corriente igual a $j = \sigma E$, que puede expresarse en términos de la diferencia de potencial (V) mediante la relación $V = -Edl$, obteniéndose:

$$j = \sigma \frac{V}{l}$$

Esta ecuación puede reescribirse en una forma más conocida si usamos el hecho que $\sigma = 1/\rho$ y $R = \rho l/A$, de manera que tenemos:

$$\rho = \frac{A V}{l I} \quad \text{ó} \quad V = IR$$

que son la resistividad y la corriente eléctrica del material respectivamente.

El método es aplicable tanto a materiales cristalinos como a policristalinos; sin embargo, para los policristales se debe hacer una interpretación adicional, debido a que las fronteras de grano se comportan de manera diferente para cada cristalito independiente [12]. En tal caso, no siempre es posible asegurar si la resistividad aparente será mayor o menor que la de un material similar sin fronteras de grano (monocristal), particularmente cuando se tiene la presencia de agregados en las interfases. En general la resistividad de un policristal (ρ_{pc}) es mayor que la resistividad de un monocristal (ρ_{mc}) del mismo material.

Una posible desventaja en el empleo de este método es que la resistividad (ρ) también contendrá un término de contacto-resistencia, el cual puede ser apreciable para semiconductores.

Sin embargo cuando el contacto es óhmico este término es despreciable y se puede considerar correcta la aplicación del método utilizado. Cuando esto no ocurre existen técnicas experimentales más sofisticadas que permiten obtener la información deseada.

Además de la resistividad, las propiedades electrofísicas como la densidad de portadores de carga, la movilidad, etc., son de gran importancia para la caracterización de un material. Consideremos ahora que la densidad de corriente es la carga transferida por unidad de área transversal en una unidad de tiempo, entonces podemos expresar \mathbf{j} como

$$\mathbf{j} = en\langle\mathbf{v}\rangle$$

donde $\langle\mathbf{v}\rangle$ es la velocidad de deriva promedio para los portadores de carga (velocidad promedio entre cada choque), n es la densidad de portadores, e es la unidad de carga eléctrica de cada portador. Definimos además el tiempo promedio que tardan en chocar los portadores de carga como τ . Entonces, si la velocidad de deriva de un electrón que se mueve acelerado por un campo eléctrico de intensidad E es igual a:

$$\mathbf{v} = \frac{e\mathbf{E}}{m}t$$

la velocidad de deriva promedio será:

$$\langle\mathbf{v}\rangle = \frac{e\mathbf{E}}{m}\tau$$

Ahora podemos definir la *movilidad* de los portadores como la magnitud de la velocidad de deriva por unidad de campo eléctrico:

$$\mu = \frac{|\mathbf{v}|}{|\mathbf{E}|} = \frac{e\tau}{m}$$

La movilidad de los portadores de carga está directamente relacionada con el tiempo promedio entre cada choque. Esto significa que la movilidad puede verse afectada por la simple presencia de defectos en el material. O en el caso de un material policristalino, por la presencia de las fronteras de grano.

Ahora, utilizando la relación $\mathbf{j} = en\langle\mathbf{v}\rangle$ y la ley de Ohm $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$ para una dimensión, tendremos que la conductividad eléctrica se relaciona directamente con la densidad de portadores y su tiempo de recorrido libre como:

$$\sigma = en\mu = \frac{e^2 n \tau}{m}$$

Es decir, un buen conductor tiene un gran número de portadores libres y además una buena estructura cristalina. Puede ser que en el material existan los portadores de carga suficientes, pero si la movilidad es baja entonces la conductividad se verá afectada directamente. En el caso de un metal los portadores existen en buena proporción y además la estructura permite que la movilidad sea aceptable. En resumen, el poder controlar estos dos factores μ y n es fundamentalmente importante para la obtención de una alta conductividad.

2.5. Percolación eléctrica

Para los materiales compuestos (composites) o de distintas fases, el comportamiento de la resistividad con la concentración de una de las fases presenta un cambio repentino para un valor de la concentración bien definido. A éste fenómeno se le denomina *percolación eléctrica*. Para su explicación, supongamos que tenemos un material compuesto de un volumen de esferas conductoras V_c y un volumen de esferas aislantes V_a , el cual se encuentra conectado a un circuito eléctrico (ver figura 2.8). La corriente eléctrica únicamente podrá fluir cuando el circuito se cierre, es decir cuando exista contacto entre las esferas conductoras de manera que puedan conducir corriente a través del material. Según la teoría de percolación [4], esto sucede cuando la fracción de volumen de esferas conductoras (V_c) es de aproximadamente el 16% del volumen total. Para el caso de dos dimensiones esta fracción es del 45% y para una dimensión $V_c = 100\%$.

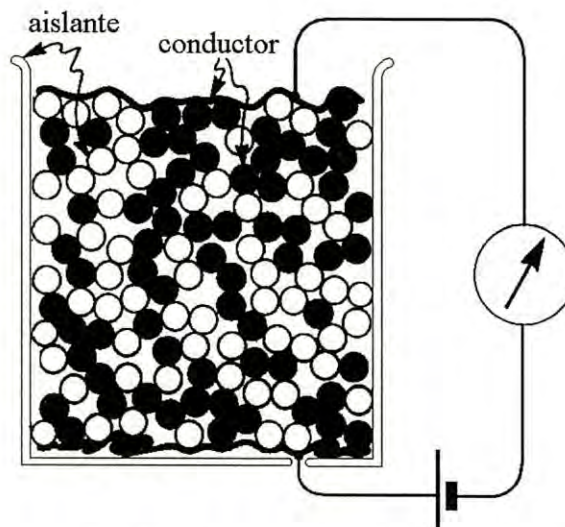


Figura 2.8. Ejemplo de percolación eléctrica para un material compuesto de esferas conductoras (negras) y esferas aislantes (blancas).

La tabla 2.1 presenta un panorama de los parámetros que intervienen en el efecto de percolación (matemático) para diferentes estructuras en 1, 2 y 3 dimensiones. Aquí el término p_c^{bond} es la concentración crítica de enlaces, p_c^{sites} es la concentración crítica de sitios de red, z el número de coordinación o primeros vecinos y v el factor de llenado para estructuras "empaquetadas". Los valores vp_c^{sites} , representan la fracción de volumen ocupado por los elementos de un tipo de material (fase) sobre el cual se da la percolación.

D	estructura	p_c^{bond}	p_c^{sites}	z	factor de llenado v	vp_c^{sites}	vp_c^{sites} promedio
1	Cadena	1.0000	1.000	2	1	1	1
2	Triangular	0.3473	0.500	6	0,9369	0,45	
2	Cuadrada	0.5000	0.593	4	0,7854	0,47	
2	Panal	0.6527	0.698	3	0,6046	0,42	0.45±0.03
3	fcc	0.1190	0.198	12	0,7405	0.15	
3	bcc	0.1790	0.245	8	0,6802	0.17	
3	sc	0.2470	0.311	6	0,5236	0.16	
3	Diamante	0.3880	0.428	4	0,3401	0.15	0.16±0.02

Tabla 2.1. Parámetros de percolación para distintas estructuras en 1, 2, y 3 dimensiones [4].

2.6. Espectroscopia de electrones Auger (AES)

La espectroscopia de electrones Auger, para el análisis químico de superficies, está basada en el proceso de pérdida de radiación Auger. Cuando un nivel interno de un átomo superficial es ionizado por la incidencia de un haz de electrones, el átomo puede decaer a un estado de energía menor a través de un reordenamiento electrónico, el cual lleva al átomo a un estado doblemente ionizado. La diferencia de energías entre los dos estados es dada al electrón Auger expulsado, el cual tendrá una energía cinética característica del átomo de origen. Cuando las transiciones Auger ocurren dentro de unos pocos angstroms dentro de la superficie, los electrones Auger pueden ser expulsados de la superficie sin pérdida de energía, y dar lugar a picos en la función de distribución de energía de los electrones secundarios. La energía y forma de estos rasgos Auger pueden ser usados para identificar la composición química de la superficie sólida [13,14]. Un sistema de espectroscopia de electrones Auger consiste de un sistema de ultra alto vacío, un cañón de electrones para la excitación de la muestra, y un analizador de energía para la detección de los picos de electrones Auger en la distribución de energía de electrones secundarios total. Debido a que los picos Auger están superpuestos sobre un amplio fondo continuo, éstos son más fáciles de detectar diferenciando la función de distribución de energía

$N(E)$. Así, el espectro convencional Auger es la función $dN(E)/dE$. La magnitud pico a pico de la señal Auger de un espectro diferenciado, generalmente está directamente relacionado a la concentración superficial del elemento que produce los electrones Auger. El análisis cuantitativo puede ser acompañado con precisión de grado variable comparando el tamaño de los picos de una muestra desconocida con los de elementos puros estándar o compuestos de composición conocida. La sensibilidad de la técnica Auger está determinada por la probabilidad de las transiciones Auger involucradas, la corriente del haz incidente y la energía, y por la diferencia del analizador. Así, con un haz de 3kV, 5 μ A, y un analizador de espejo cilíndrico de alta sensibilidad, el límite de detección para los elementos variará aproximadamente entre 0.02 y 0.2 por ciento atómico, para un barrido espectral de 1eV por segundo. Todos los elementos, a excepción de H y He, producen picos Auger en el rango de 0-2000 eV.

Capítulo 3

Resultados experimentales y discusión

3.1. Preparación de las muestras

Para la elaboración de las películas, se utilizó la técnica conocida como radio - frequency sputtering (*r.f. sputtering*) o erosión catódica por radio frecuencia. Esta técnica compite con las técnicas convencionales de evaporación en vacío, ya que permite depositar películas de materiales que por medio de otras técnicas es imposible. La erosión catódica por radiofrecuencia es un proceso mediante el cual una superficie que sirve de blanco, polarizada en promedio negativa, se devasta por bombardeo de iones positivos de un gas inerte.

El sistema de crecimiento que se empleó para elaborar las películas estudiadas en este trabajo [15], consiste de una cámara de alto vacío que se evacua aproximadamente hasta una presión de 5×10^{-7} Torr para eliminar al máximo la presencia espúrea de óxidos y agua. Posteriormente se inyecta Argón hasta una presión del orden de 2 mTorr, que sirve como medio activo para la creación de un plasma de descarga luminosa al aplicar una diferencia de potencial alterno, de 13.56 MHz de radiofrecuencia, sobre un capacitor formado por una pastilla de CdTe y una placa de acero inoxidable conectada a tierra. La pastilla es de polvo de CdTe compactado, con una pureza de 99.99%, y mide una pulgada de diámetro; mientras tanto la placa de acero inoxidable es de cinco pulgadas de diámetro y tiene perforaciones especiales para colocar en ellos los sustratos de vidrio corning 7059 (ver figura 3.1).

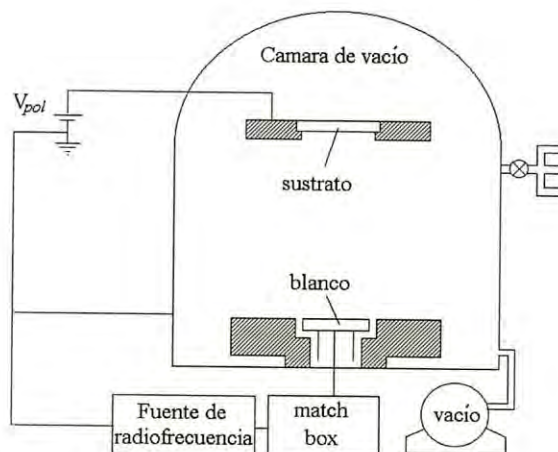


Figura 3.1. Diagrama del sistema de crecimiento utilizado para la elaboración de las películas de CdSbTe [14]

En un ciclo de radio frecuencia, el potencial entre las placas del capacitor oscila entre un alto voltaje positivo y uno negativo. Cuando el voltaje es positivo los electrones son acelerados hacia el blanco, mientras que cuando es negativo son los iones de Argón los que chocan contra el blanco. Los electrones son mucho más ligeros que los iones de Argón por lo que rápidamente neutralizan el blanco y mantienen a la pastilla de CdTe con un potencial promedio negativo. Los iones de Argón que chocan contra el blanco desprenden moléculas de CdTe y Antimonio (Sb), además de iones de Cadmio (Cd) y Telurio (Te), hacia todos lados incluyendo el sitio del sustrato.

La potencia suministrada durante el crecimiento fue de 100 Watts, lo que asegura que estas partículas tengan la suficiente energía para reaccionar y formar la película. Los tiempos típicos de crecimiento para las películas fueron de 120 min.

En el crecimiento de las películas se varió tanto la temperatura del sustrato como la cantidad de Antimonio, esta última se midió en función del área ocupada por el Sb respecto a la que ocupó la pastilla de CdTe. Se hicieron crecimientos en series, manteniendo una concentración de Sb (% área) fija y variando la temperatura del sustrato en los valores de temperatura ambiente (RT), 100, 150, 200 y 250 °C respectivamente. A cada serie se le denominó por un número bn, que está directamente relacionado con el porcentaje de área ocupada por el Sb al momento de creerse la película. Para una mejor ilustración de esta correspondencia se incluye la tabla 3.1, en donde se especifican los números de serie, porcentajes de Antimonio (en área), y la geometría del blanco.

Cabe mencionar que la concentración de Antimonio utilizada para el crecimiento de las muestras no necesariamente corresponde a la cantidad de Sb que se encuentra en las películas ya

crecidas, pues esta cantidad depende de diversos factores que intervienen en el crecimiento como por ejemplo la temperatura del sustrato, la estequiometría de la sustancia a crecer, etc.







serie	b1	b2	b3	b4	b5	b6
% Area	1.7%	3.8%	7.2%	14.3%	27%	41%
geometría del blanco						

Tabla 3.1. Número de serie y área relativa ocupada por el Antimonio (Sb) para cada serie de temperaturas de crecimiento [15].

3.2. Caracterización estructural

La determinación de la estructura atómica de las películas se hizo mediante la obtención del espectro de difracción de rayos-X. Para esto se utilizó un difractómetro de rayos-X (Siemens D500) con ánodo de cobre bombardeado por electrones, con línea de emisión Cu-K_α de longitud de onda característica $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

En general los planos de difracción que se logran detectar con mayor intensidad son aquellos planos que se encuentran paralelos a la superficie sobre la cual se hace incidir el haz de rayos-X. Esto es válido para cualquier material, ya sea que éste se encuentre en forma de monocristal, policristal o polvo. En el caso de una película, la superficie de incidencia es paralela al mismo sustrato, y como generalmente sucede que la dirección de crecimiento de ésta es preferencial, los planos de máxima difracción son entonces aquellos planos paralelos al sustrato (ver figura 3.2).

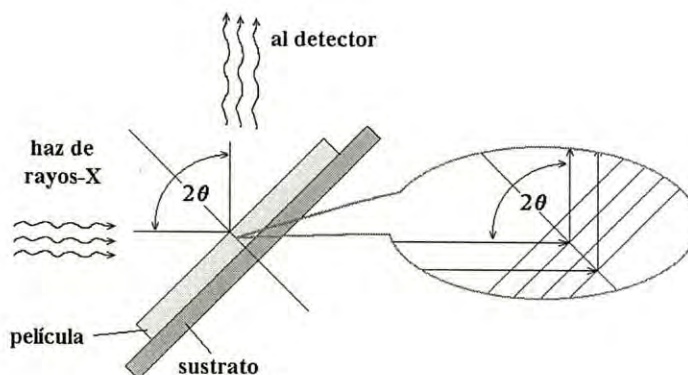


Figura 3.2. Diagrama de la difracción de rayos-X para las películas de CdSbTe.

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestran los espectros de difracción de rayos-X de cada serie de películas para las diferentes temperaturas de crecimiento utilizadas. El objetivo de presentar por separado los resultados de la difracción de las series b1-b3 (figura 3.3) y las series b4-b6 (figura 3.4) es para diferenciar el comportamiento de los espectros con el porcentaje de Antimonio con que fueron crecidos (medido en área). Por ejemplo, las series

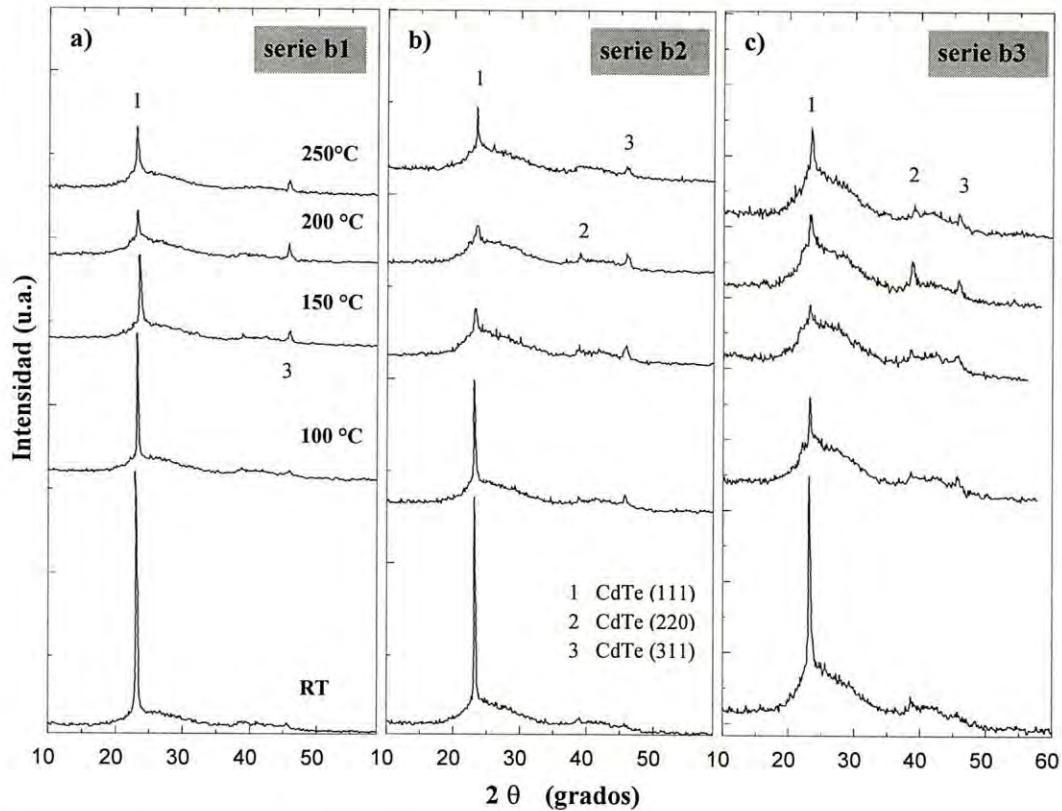


Figura 3.3. Espectros de difracción de rayos-X de las series b1, b2 y b3 respectivamente

b1 a la b3 presentan la estructura cristalina del CdTe mientras que las series b4-b6 presentan la estructura amorfa del sustrato y también mezcla de fases cristalinas de CdTe y Sb. La difracción debida al CdSbTe amorfo es apantallada por el espectro del sustrato, que es bastante más grueso que la película.

En la figura 3.3.a (serie b1), el espectro de difracción de los rayos-X presenta dos picos bien definidos, uno de máxima intensidad con posición en $2\theta \sim 24^\circ$ y el de menor intensidad en $2\theta \sim 46^\circ$. La presencia de más de un pico de difracción indica que las muestras son películas policristalinas y en este caso, su existencia se debe a los planos con direcciones $c[111]$ y $c[311]$ de la fase cúbica del CdTe. Se observa además, que el aumento en la temperatura del sustrato (T.S.) lleva a un decremento de la intensidad del pico de difracción asociado a los planos $c[111]$, mostrando su mínimo a T.S. = 200 °C a partir del cual vuelve a aumentar. En la serie b2 (figura

3.3.b) los espectros de difracción para las temperaturas de sustrato de RT, 100 y 250 °C, son parecidos a los de la serie 1 (figura 3.3a). Solamente que aquí se observa un dominio de la difracción del sustrato amorfo (vidrio). Las posiciones de los máximos son las mismas que en la serie b1, notándose además la presencia de otro pico correspondiente al CdTe [220] en $2\theta \sim 39^\circ$. Los picos de difracción de la fase de CdTe $c[111]$, $c[220]$ y $c[311]$ se deben a las distintas orientaciones que tienen los cristalitos en la película policristalina.

La serie b3 presenta los mismos picos de difracción que aparecen en la serie b2. En general, en las series b1 a la b3, la intensidad de los picos disminuye hasta un cierto valor de temperatura de sustrato, y posteriormente vuelve a incrementarse, lo cual nos da evidencia de algún cambio en la forma en que se incorpora el Antimonio, en la red del CdTe, con el aumento de la temperatura de sustrato. Además, para estas mismas series, se puede ver que para las figuras 3.3a, b y c los picos principales de difracción (CdTe $c[111]$) se van ensanchando conforme la temperatura de sustrato es mayor.

Hay que dejar claro que las concentraciones de Antimonio (% área) van en aumento con el número de serie, por ejemplo las series b1 a la b3 les corresponde el 1.7%, 3.8% y 7.2 % de área de Sb respectivamente al momento de crecerlas.

Anteriormente se dijo, que la división de los espectros de difracción de las películas en general se hizo con el fin de poner en evidencia la presencia de estructuras amorfas y de mezcla de fases existentes en el sistema CdSbTe. Las películas de las series b4 a la b6 presentan fases cristalinas de Antimonio (Sb) en coexistencia con fases de CdTe, y algunas películas son de CdSbTe amorfo (figura 3.4).

La figura 3.4a corresponde a los espectros de difracción de rayos-X de la serie b4. Se observa que para temperaturas de crecimiento de RT y 100 °C la estructura de las películas es amorfa, o sea no presenta ningún pico de difracción que identifique alguna de las fases mencionadas de CdTe y Sb respectivamente. A partir de la temperatura de sustrato de 150°C, los espectros de esta serie ya tienen el pico de difracción que corresponde a la fase cúbica del CdTe en la dirección [111]. Para la temperatura de sustrato igual a 200 °C, la identificación de este pico es más clara y además aparece la difracción por la fase hexagonal del Sb $h[102]$ en la posición $2\theta \sim 29^\circ$. También se ve que existe CdTe con los planos de difracción $c[111]$, $c[311]$ y $c[220]$ paralelos al sustrato, como en las series b1-b3. Finalmente en el espectro correspondiente a esta misma serie b4, con temperatura de sustrato de 250 °C tenemos cuatro picos de difracción, tres de ellos correspondientes a la fase cúbica del CdTe y el otro al Sb $h[102]$, con el pico de mayor intensidad (CdTe $c[111]$) en la posición $2\theta \sim 24^\circ$. Cabe mencionar que en los espectros de esta serie, con temperaturas de crecimiento de 150 a 250 °C, siempre está presente el espectro de difracción del sustrato amorfo a manera de fondo, dando la sensación de que los picos de difracción se ensanchan bruscamente en la base.

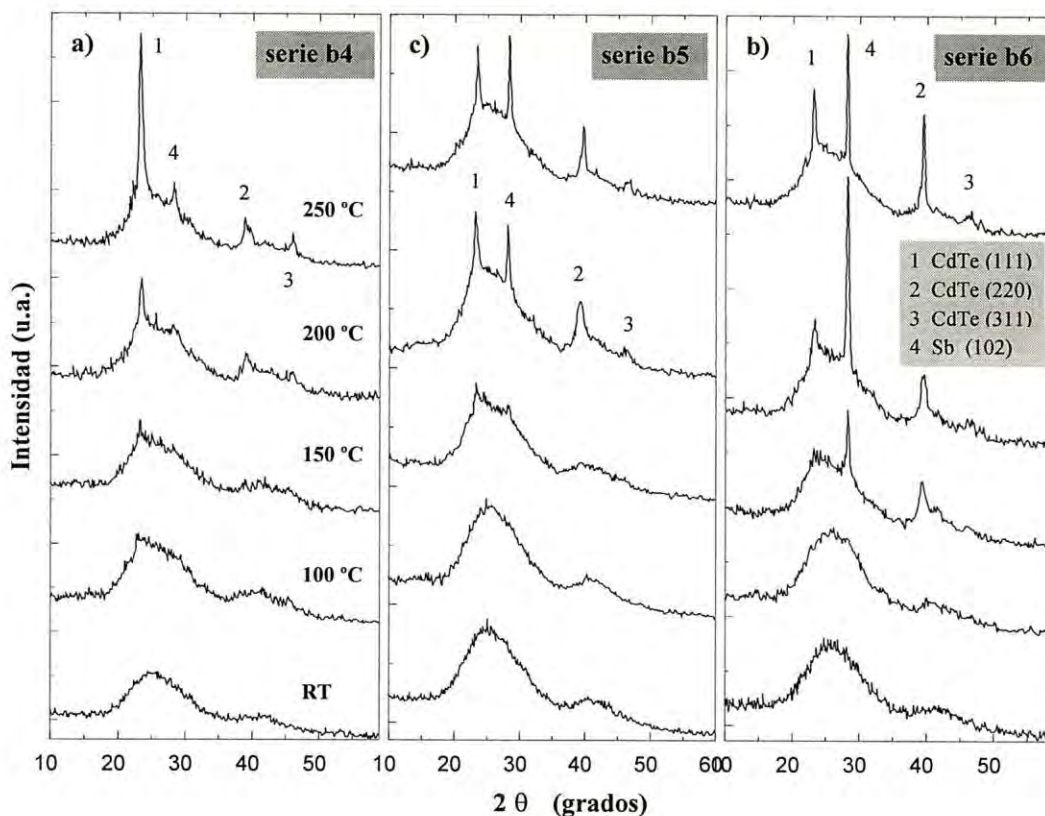


Figura 3.4. Espectros de difracción de rayos-X de a) serie b4, b) serie b5, c) serie b6.

En la figura 3.4b (serie b5), el comportamiento es similar al de la serie b4. Con la excepción de que aquí la aparición de la fase de Antimonio cristalino se da cuando la temperatura de crecimiento es de 150 °C y no de 200 °C como en la serie b4. Los espectros de difracción muestran que para las primeras temperaturas de crecimiento (RT y 100 °C) la estructura de las películas es de CdSbTe amorfo. A partir de T.S. = 150 °C aparecen los picos de CdTe c[111] y Sb [102]. Para T.S. 200 °C o más, hay cuatro picos de difracción. Lo que podemos notar, además de todo lo anterior, es que las intensidades de los picos de CdTe[111] y Sb[102] compiten en cuanto a su intensidad relativa, siendo ligeramente mayor la del pico de Sb[102] cuando la temperatura de sustrato es de 250 °C.

De la figura 3.4c (serie b6) también se tienen los mismos cuatro picos que en la serie b5 a partir de los 150 °C de la temperatura de crecimiento, solo que la relación entre estos cambia notoriamente. Para la temperatura de sustrato igual a 150 °C el máximo de difracción corresponde al pico de Sb[102] y le sigue en intensidad el pico de CdTe [220], mientras que el pico de CdTe [111] es casi imperceptible en esta película. En la siguiente película (T.S. = 200 °C), tenemos la presencia de los picos de CdTe [111] y [220] junto con el de Sb [102], superando este último por mucho las intensidades de los picos de CdTe en cualquier dirección. Igualmente

sucede en la película con temperatura de sustrato de 250 °C, solo que aquí los picos de CdTe [111] y [220] tienen casi la misma intensidad entre ellos. El hecho de que el pico de mayor intensidad en el espectro de difracción corresponda primero al CdTe cristalino (serie b4) y después al Antimonio cristalino (serie b6), significa que la cantidad de cristalitas de Antimonio en las películas de las series b4-b6, con temperaturas de sustrato entre los 150 y 250 °C, se vuelve cada vez mayor en relación a la cantidad de cristalitas de CdTe en el material.

Por otro lado, la razón por la que el pico de CdTe [111] es predominante en todos los espectros de difracción de las series b1 a la b3, para cualquier temperatura de sustrato, se debe a que éstas películas se crecieron con poco antimonio (<10% área). Esto significa que es posible que al crecer las películas, el Antimonio entre a la red de CdTe sustituyendo átomos de Cadmio (Cd) o Telurio (Te). De modo que conforme se va introduciendo más Antimonio en la red, ésta se va deformando hasta casi ser amorfa. Podemos ver esto claramente en la figura 3.3 si miramos las gráficas en el orden de b1 a b3 para una misma temperatura de sustrato.

Una posible explicación de lo que pasa en este sistema, es que al ir introduciendo el Antimonio en la red del CdTe, éste deforma la estructura cristalina por tener radio iónico y covalente distinto al del Cadmio y Telurio [5]. Cuando el Antimonio se encuentra en bajas concentraciones se incorpora más fácilmente en los puntos de red del CdTe al incrementarse la temperatura del sustrato. Esto explica porqué el pico más intenso c[111] de CdTe disminuye al aumentar la temperatura de sustrato. Para altas temperaturas de crecimiento, el Antimonio adquiere la energía que le permite incorporarse en puntos de la red, posiblemente intersticiales, relajando tensiones y volviendo a mejorar la cristalinidad del material.

Para altas concentraciones de Antimonio y bajas temperaturas de sustrato, la red está completamente deformada, teniendo una estructura amorfa metaestable de CdSbTe. El incremento en la temperatura de sustrato lleva a que tanto el Antimonio como el Cadmio y Telurio formen una mezcla de estructuras cristalinas más estables: Sb y CdTe.

En general, las series b1-b6 parecen tener dos comportamientos distintos en el cambio de la estructura de la película con la temperatura de crecimiento. Si la cantidad de Antimonio es baja (~ 10% área o menos), como es el caso de las series b1-b3, entonces una temperatura de sustrato alta (> 150°C) permite que el Sb se incorpore más fácilmente en la red de CdTe sustituyendo átomos de Cadmio a Telurio, o bien en los sitios intersticiales de la red del CdTe, provocando su deformación [16,17]. Pero si el porcentaje de Antimonio es alto (>> 10% área), la temperatura de crecimiento no permite estructuras cristalinas de ninguna de las fases de CdTe o Sb cuando ésta es menor que 150 °C; pero si para temperaturas de sustrato mayores que 150 °C, donde pueden coexistir las dos fases cristalinas de CdTe y Sb. Podríamos decir que en el rango de 0 a 10% de Antimonio (en área) la estructura pasa de ser cristal a amorfo, mientras que para concentraciones mayores de 10% el cambio se da de amorfo a cristal.

Este comportamiento puede verse más claro si reacomodamos los espectros de difracción de rayos-X, de todas las películas, de tal manera que podamos graficar los espectros de las distintas series (% Sb área) para una temperatura de sustrato fija.

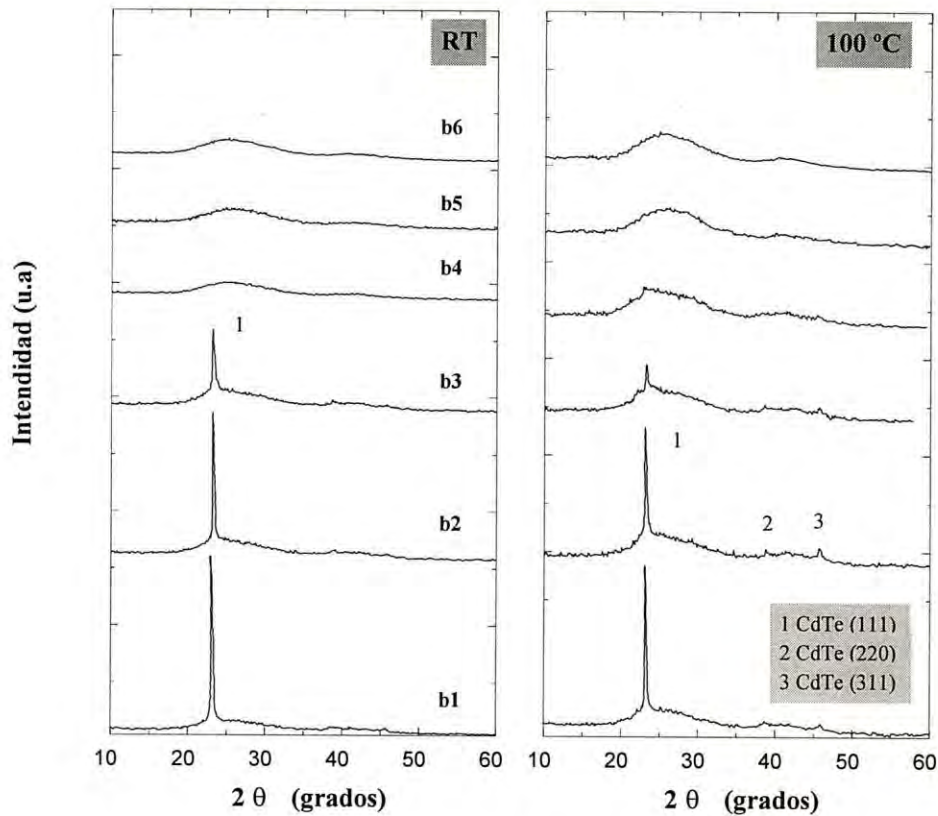


Figura 3.5. Espectros de difracción de rayos-X para las series b1 a la b6 y a) sustrato a temperatura ambiente (RT), b) temperatura de sustrato 100 °C.

Por ejemplo, las figuras 3.5a y 3.5b muestran como cambia la estructura atómica de las películas, de CdTe policristalino a CdSbTe amorfo a partir de la serie b4 para las temperaturas de sustrato de RT y 100 °C. Debe recordarse que en la serie b3, para el crecimiento, el Antimonio ocupó aproximadamente el 7.2% del área del blanco mientras que en la serie b4 ocupó el 14.3%. Lo relevante aquí es que, precisamente cuando el área de Sb fue entre 7.2 y 14.3%, la estructura de las películas que se obtuvieron cambia bruscamente de una fase cristalina de CdTe a una amorfa de CdSbTe (figura 3.5). Esto tiene sentido si observamos de manera global todos los espectros y vemos que tanto en las figura 3.5 como en la 3.6 existe un cambio significativo en los espectros de difracción de rayos-X de las películas cuando se varía el número de serie (% Sb área). Por ejemplo, para la temperatura de crecimiento de RT, el cambio en la estructura se da de

CdTe cristalino a CdSbTe amorfo a partir de la serie b4 (fig. 3.5a). Igualmente sucede para la temperatura de crecimiento de 100 °C.

En la figura 3.6 el cambio general significativo es que a partir de la serie b4 y para cualquier temperatura de crecimiento, aparece la fase del Antimonio cristalino en la dirección [102] y su presencia se nota más clara para las series b5 y b6. Aquí ya no existe ese cambio brusco de estructura cristalina - amorfa, sino más bien la "transición" se da gradualmente de CdTe cristalino a la mezcla de fases CdTe + Sb cristalinos.

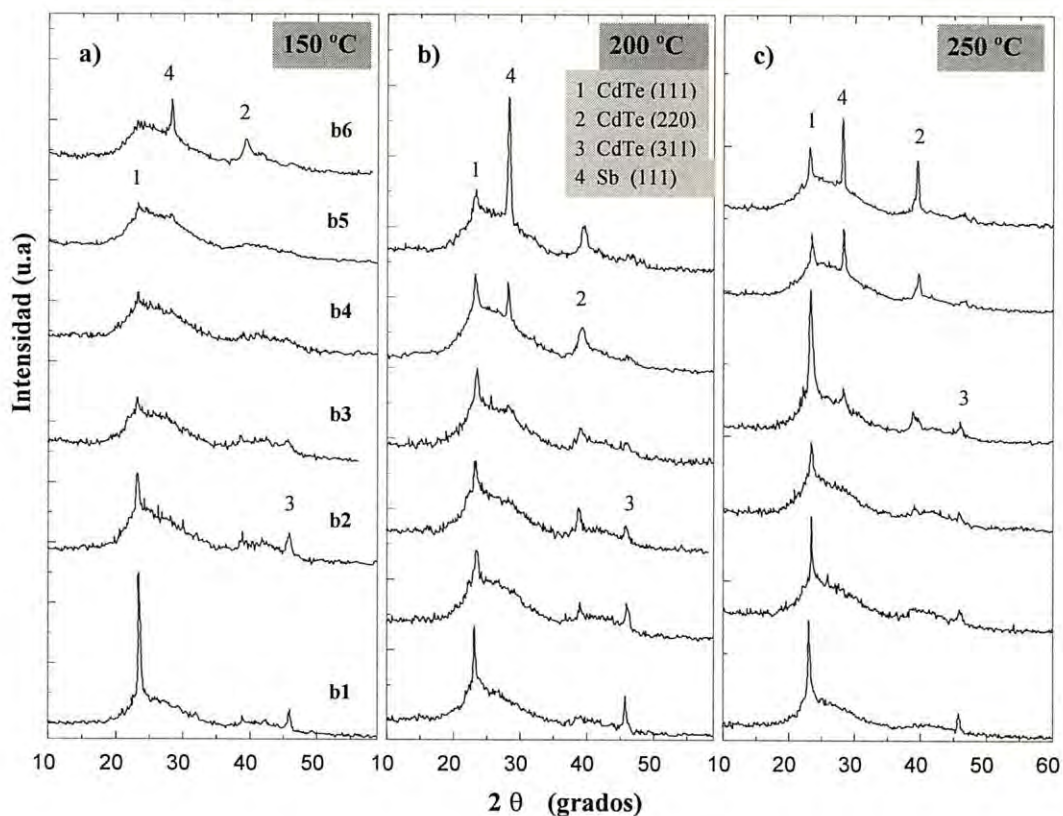


Figura 3.6. Espectros de difracción de rayos-X para las series b1 a la b6 y a) temperatura de sustrato 150 °C, b) temperatura de sustrato 200 °C y c) temperatura de sustrato 250 °C.

Un análisis auxiliar para ver la razón con la que una muestra cambia de cristal a amorfo o bien de amorfo a cristal, fue determinar el tamaño de grano de cada película. Se encontró que: para las series b1-b3, a mayor temperatura de sustrato, menor tamaño de grano; mientras que para las series b4-b6, el tamaño de grano aumenta con la temperatura de crecimiento (ver tabla 3.2).

	b1	b2	b3	b4	b5	b6
RT	213.26	275.02	232.41	---	---	---
100 °C	368.81	274.21	230.13	---	---	---
150 °C	284.52	232.32	76.91	96.79	89.61	77.65
200 °C	245.66	180.24	210.12	148.35	139.52	118.63
250 °C	275.21	234.96	207.11	194.02	198.36	148.26

Tabla 3.2. Tamaños de grano de las películas CdSbTe para las diferentes temperaturas de sustrato (T.S.) y número de serie (bn). Las medidas estan dadas en unidades de Angstroms (Å)

3.3. Caracterización Óptica

Un estudio de la estructura de bandas de energía electrónicas de las películas de CdSbTe se realizó mediante el análisis de los espectros de absorción óptica. Para ello se utilizó un espectrofotómetro (UNICAM), con un barrido de la longitud de onda de 400 a 2400 Å. Los efectos de reflexión del sustrato de la película se corrigieron mediante la colocación de un sustrato del mismo tipo en el compartimento del haz de referencia.

Se obtuvieron resultados (espectros de absorción óptica) únicamente para las películas de las series b1a la b4. De las series b5 y b6 solamente se obtuvo el espectro de absorción de las muestras con temperatura de sustrato de RT. Las películas restantes no pudieron ser medidas debido a que son bastante opacas.

Para una mejor determinación de las transiciones electrónicas detectadas, se tomo la derivada respecto a la energía de cada uno de los espectros de absorción, dando como resultado las figuras 3.7 y 3.8.

En todas las gráficas se puede apreciar que el ancho de banda o borde principal de absorción ocurre para la energía entre 1.5 y 1.6 eV, correspondiente a la transición fundamental electrónica del CdTe. Además, ocurren otras dos transiciones electrónicas, que en la estructura de bandas del CdTe se identifican como E_1 y $E_1 + \Delta E_1$ y equivalen a las energías de 3.3 y 3.7 eV respectivamente [1].

Generalmente es muy difícil observar transiciones, en las películas delgadas semiconductoras, con energías mayores que la fundamental sin que el espectrofotómetro se sature. Posiblemente, la razón por la que las transiciones E_1 y $E_1 + \Delta E_1$ pueden observarse en estos espectros, es debido a que los espesores efectivos de las películas son muy delgados y el espectrofotómetro no se satura.

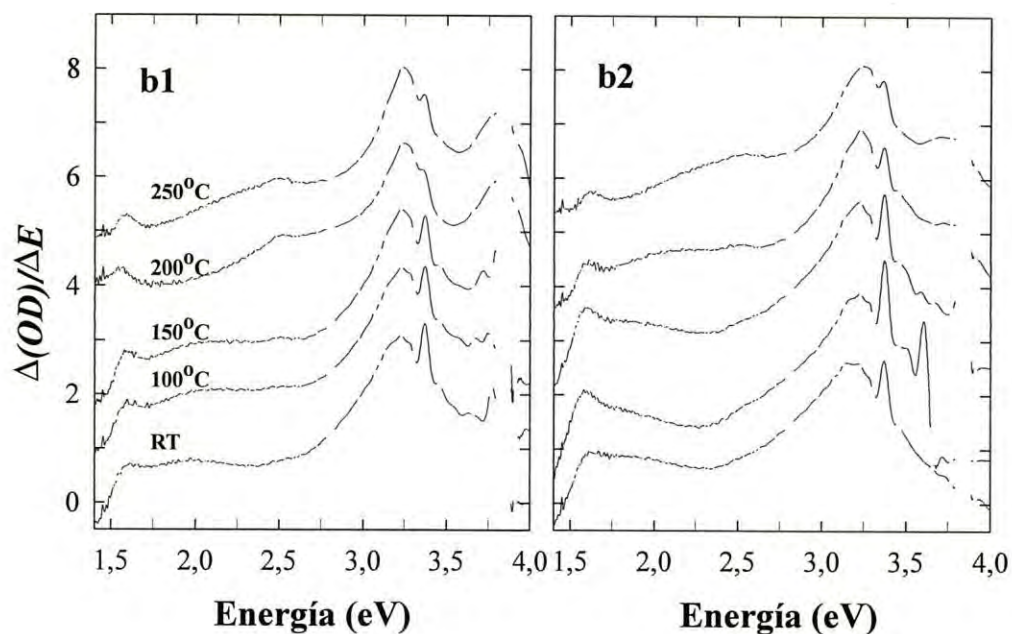


Figura 3.7. Derivadas respecto a la energía, de los espectros de absorción de las series b1-b2.

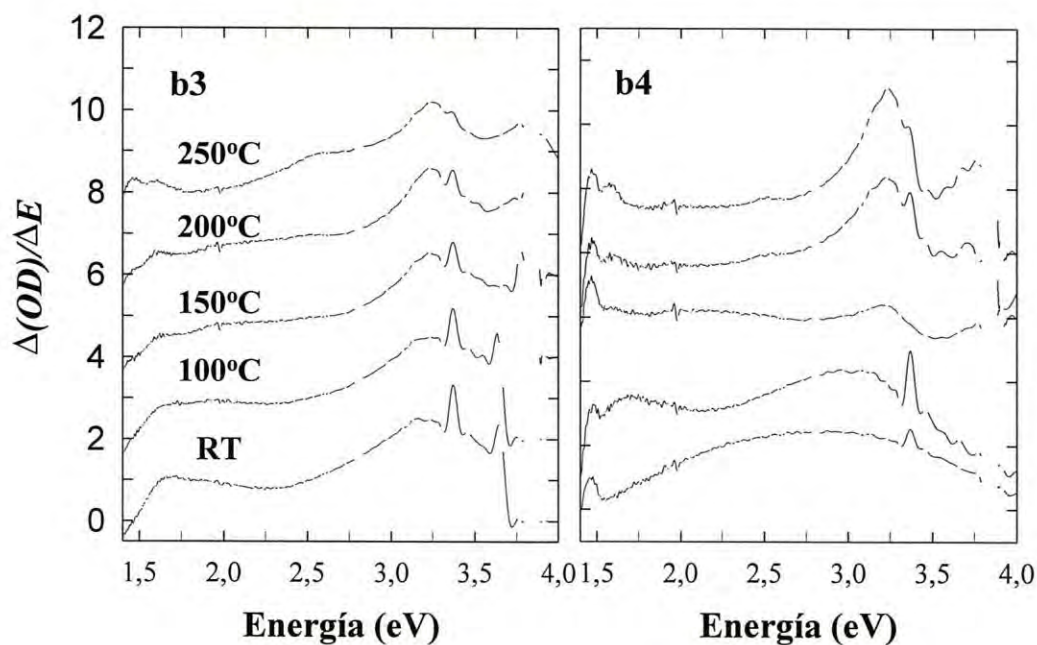


Figura 3.8. Derivadas respecto a la energía, de los espectros de absorción de las series b3-b4.

El Antimonio es un semimetal y como tal absorbe fácilmente la luz que sobre él se haga incidir. Esta es la razón por la cual se obtiene solo el gap del CdTe y no el del Antimonio ya que, como se ha visto, el Sb se encuentra en las películas de cuatro formas distintas:

- i)* sustituyendo a los átomos de Cadmio o Telurio en las series b1a la b3, para cualquier temperatura de crecimiento.
- ii)* ocupando los espacios intersticiales de la red de CdTe en las serie b1-b3 para temperaturas de sustrato mayores a los 150°C.
- iii)* formando cristalitas de Antimonio en una fase distinta a la de CdTe cristalino para las series b4 a la b6 cuando las temperaturas del sustrato son mayores que 100 °C.
- iv)* formando un material amorfo CdSbTe para las series b4-b6 con temperaturas de crecimiento bajas (RT y 100 °C).

En el pimer caso la información del gap la sigue teniendo el CdTe, solo que hay pequeñas variaciones con la presencia de Sb en los sitios de red. El segundo caso sucede algo similar, pues la red también se ve deformada. En el tercer y último caso la situación es distinta debido a que aquí el antimonio esta en forma de cristales y además la concentración de este en las películas es "grande" ($\gg 10\%$). De ahí que los espectros de absorción no se logran detectar para las series b5 y b6 a partir de las temperaturas de crecimiento arriba de los 100 °C.

La forma en en que el espectro de absorción (o el gap) se ve influenciado por la existencia de Antimonio en la red (ocupando cualquier sitio) no está bien clara. Así mismo, tampoco es claro aun porqué el Antimonio no influye en los espectros de la serie b4.

3.4. caracterización eléctrica

Las pruebas de resistividad se hicieron con la técnica de dos puntas. Se utilizó un electrómetro marca Keithley 617 programable con fuente de voltaje integrada de 250 V máximo. Las muestras fueron colocadas en una caja metálica, para realizar las medidas en obscuro evitando la presencia de fotocorrientes, además de cualquier interferencia de ondas electromagnéticas provenientes del exterior, como se ilustra en la figura 3.9.

Se determinó el comportamiento de corriente contra voltaje (I vs V), procurando que los contactos fueran óhmicos (pintura de plata) y tuvieran una geometría como la de la figura 2.7b. Las curvas de I vs V resultantes se ajustaron con la ley de Ohm para circuitos electricos, que dice que el comportamiento de la corriente con el voltaje aplicado es una recta de pendiente $1/R$, y se obtuvieron buenos resultados.

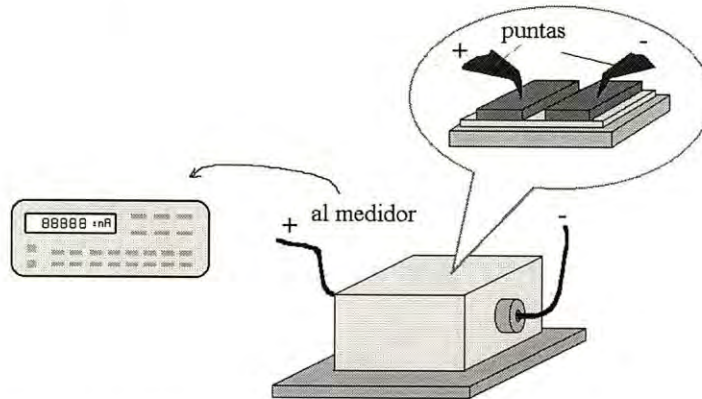


Figura 3. Arreglo experimental utilizado en la medición de la resistividad de las películas por la técnica de dos puntas.

Como ejemplo de ello se tiene la figura 3.10, que corresponde a la serie b2 con temperatura de crecimiento de 100 °C. Además, usando la fórmula $\rho = R (A/l)$ se determinó la resistividad de cada muestra.

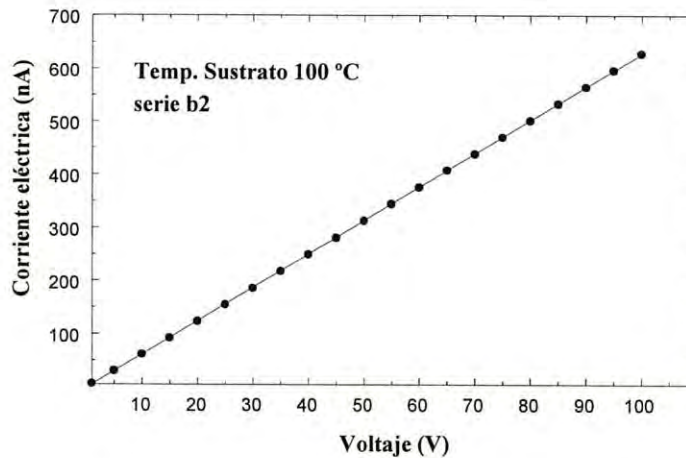


Figura 3.10. Resultado de una medición de corriente para distintos voltajes aplicados. La pendiente de la recta está relacionada con $1/R$ por la ley de Ohm.

Una vez obtenidas las resistividades de todas las muestras, se graficó ρ en función de la temperatura del sustrato (figura 3.11a) y también contra el número de muestra (figura 3.11b).

En la figura 3.11a se presentan las resistividades de cada serie de muestras para distintas temperaturas de crecimiento. Aquí la resistividad de las películas de las series b1 a la b3 se comporta distinto a la de las series b4-b6.

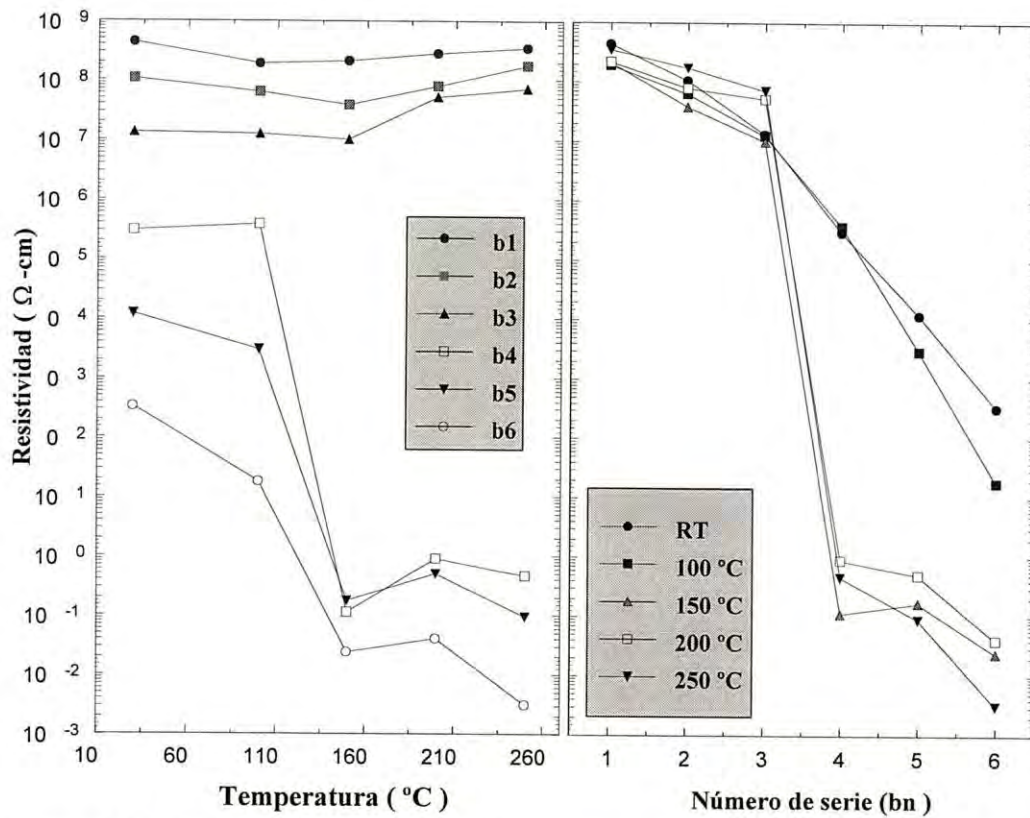


Figura 3.11. Resistividad a) en función de la temperatura de crecimiento (T.S.) y b) en función del número de serie (% Sb medido en área).

De las series b1-b3, el comportamiento de la resistividad (ρ) con la temperatura de sustrato es similar. Primero decrece suavemente a una razón casi constante, entre las temperaturas de sustrato de RT y 150 °C. En la temperatura de sustrato 200 °C la resistividad aumenta apreciablemente de modo que parece haber un mínimo en 150 °C. De los 150 °C a los 250 °C la resistividad aumenta, casi a la misma razón que disminuye de temperatura ambiente a 150 °C. Esto sucede en general (con diferencias poco significativas) para las tres series b1-b3.

Estas tres curvas están separadas por una diferencia en la resistividad de aproximadamente un orden de magnitud entre cada una y abarcan desde $\rho \sim 10^7$ hasta 10^9 Ω-cm.

Por el contrario, las resistividades de las series de películas b4-b6 se comportan de modo muy diferente a las de b1-b3 con la temperatura de crecimiento. Para empezar la resistividad más alta en este conjunto de películas (series b4-b6) es de $\sim 5 \times 10^5$ Ω-cm, muy baja si se compara con la mínima resistividad ($\sim 10^7$ Ω-cm) de las series b1-b3.

Aquí el comportamiento de la resistividad con la temperatura de crecimiento entre RT y 100 °C empieza siendo constante para la serie b4, disminuye suavemente para la serie b5 y disminuye un poco más rápido para la serie b6. Sin embargo para estas tres series la resistividad

cambia bruscamente entre los 100 y 150 °C de la temperatura de crecimiento (T.S.). La magnitud de esta variación es de $\sim 10^6$ en b4, $\sim 10^4$ en b5, y $\sim 10^3$ en b6.

A partir de la temperatura de sustrato de 150 °C la resistividad sube (en 200 °C) y baja nuevamente (en 250 °C), pero con cambios más pequeños. Esto ocurre de igual forma para las tres series b4-b6.

Tenemos entonces dos comportamientos típicos de la resistividad con la temperatura de sustrato en general para todas las series de películas:

- i). la resistividad disminuye (\sim cte) para T.S. entre RT y 150 °C y aumenta (\sim cte) para las temperaturas de sustrato entre 150°C y 250 °C. Esto únicamente para las series b1-b3.
- ii). la resistividad disminuye suavemente para las temperaturas de sustrato entre RT y 100 °C, luego cambia bruscamente entre los 100 y los 150 °C. Finalmente sube y vuelve a bajar aproximadamente con la misma razón, para la temperatura de sustrato entre 200 y 250 °C.

Por otro lado, se graficó la resistividad (ρ) vs número de serie (bn) para cada una de las temperaturas de sustrato utilizadas (figura 3.11b) y se encontró que, nuevamente, las curvas de ρ vs bn tienen dos comportamientos típicos:

- i). la resistividad disminuye de aproximadamente $10^9 - 10^8$ hasta $10^2 - 10^1 \Omega\text{-cm}$ en forma casi constante, conforme se varía el número de serie de b1 a b6.
- ii). la resistividad disminuye de manera constante para las series de b1 a b3. Tiene un cambio brusco, de aproximadamente $10^8 - 10^7$ hasta $10^0 - 10^{-1}$, entre las series b3 y b4. De b4 a b6 la variación es de nuevo constante, disminuyendo suavemente hasta aproximadamente $10^{-3} - 10^{-2}$.

Es un hecho que la resistividad de cada película depende en gran medida de su estructura atómica. Según vimos en los espectros de difracción de rayos-X. Sabemos que el Antimonio se encuentra en mayor concentración para cada serie en el sentido b1-b6, entrando en sustitución del Cadmio o Telurio en las películas de las series b1-b3. Entonces, podemos decir que para las muestras b1-b3 con temperatura de sustrato entre RT y 150 °C (figura 3.11a), existe un dopaje efectivo que baja la resistividad de $\sim 10^9$ hasta $\sim 10^7 \Omega\text{-cm}$. Esto se debe a que aquí el Antimonio ($< 10\%$ Sb en área) se ha incorporado a la red sustituyendo átomos de Cd ó Te [18,19]. La evidencia con los rayos-X, es que la estructura sigue siendo la de un cristal de CdTe. Como se dijo en la sección 3.2, la técnica de difracción no detecta la baja concentración de Antimonio de

estas películas debido a que el Sb se encuentra en la red de CdTe ocupando sitios de Cadmio o Telurio.

Sin embargo para las mismas series b1-b3, con temperaturas de sustrato entre 200 y 250 °C, la resistividad aumenta aproximadamente en la misma razón que bajó en el caso primero. Volviendo a los espectros de difracción de rayos-X, sabemos que la estructura de las muestras de las series b1-b3 presentan una tendencia a amorfizar para temperaturas de sustrato entre temperatura ambiente y los 200 °C. De los 200 °C en adelante la tendencia se invierte es decir, la película no se vuelve más amorfa sino que es más cristalina. Dijimos que para una misma concentración de Antimonio la temperatura de sustrato no afecta a la concentración de Antimonio que entra a la película, sino más bien su efecto es el de permitir que los átomos de Antimonio entren en la red de CdTe o bien en los espacios intersticiales de la misma.

Esto puede reforzarse con la evidencia que se tiene de resistividad. Para películas con baja concentración de Antimonio y temperaturas de sustrato mayores de 150 °C (estructura amorfa) la resistividad (ρ) aumenta. Mientras que para las misma serie de películas pero con temperatura de sustrato menor de 150 °C la resistividad es un poco menor (CdTe policristalino). Igualmente en las series b4-b6, para temperaturas de sustrato entre RT y 100 °C (estructura amorfa), la resistividad de las películas es alta comparada con que se tiene para temperaturas de crecimiento mayores que 150 °C, donde las películas son policristalinas con las fases de CdTe y Sb.

En cuanto a la suposición de que la red tiene Antimonio ocupando lugares de Cd ó Te, la evidencia está en la diferencia entre las magnitudes de las resistividades de las series b1, b2 y b3 es casi constante. Es decir el dopaje efectivo está presente para cualquier temperatura de sustrato de estas series.

Por otro lado, el comportamiento de la resistividad (ρ) con la temperatura de sustrato para las series b4 a la b6 es un poco "contrario" al de las series b1-b3. Aquí la resistividad baja bruscamente, a partir de la temperatura de crecimiento de 150 °C, de $\sim 10^6$ hasta $\sim 10^1 - 10^2$ Ω -cm. La estructura de las películas de resistividad alta ($T.S < 150$ °C) es amorfa, mientras que las de resistividad baja tienen estructura cristalina de mezcla de fases de CdTe y Sb. Aquí se espera que las series b4-b6 se haya incorporado al menos el 30% de Sb [18,19], aumentando con el número de serie. Para las películas b4-b6, y en general para todas las series, la estructura amorfa es la responsable de que la resistividad sea mayor, comparada con la resistividad de la estructura cristalina.

Todas estas explicaciones encuentran sustento en una gráfica de la resistividad como función del número de muestra, o sea en función de la concentración de Antimonio en la película. Anteriormente dijimos que para las temperaturas de crecimiento entre R.T. y los 100 °C, solo hay dopaje si la concentración de Sb aumenta. Esto se vió claramente en la figura 3.11b,

donde *la resistividad* disminuye suavemente con (bn) el número de muestra para esta temperatura de sustrato.

Por otro lado, también se dijo que para T.S. mayores que 150 °C las muestras tienen un cambio brusco en la resistividad. El fenómeno que aquí ocurre es la percolación eléctrica [20]. La teoría de percolación eléctrica nos dice que si existen dos fases de diferente resistividad un material, llegará un momento que al lograrse el volumen crítico (V_c) de la fase de menor resistividad, la corriente que se haga pasar a través del material mediante un circuito, presentará la resistividad (ρ) característica de menor magnitud. Así pues, para una misma temperatura de sustrato (entre 150 y 250 °C), al aumentar la cantidad de Antimonio (menor resistividad) en forma de fase cristalina, es de esperarse que una vez que el volumen ocupado por los cristallitos de Antimonio rebase el volumen crítico, la resistividad dominante será la del Antimonio o parecida. Precisamente los puntos de las series b4-b6, con la temperatura de sustrato entre 150 y 250 °C (parte inferior derecha de la figura 3.11a), corresponden a películas con mezcla de fases cristalinas de CdTe y Sb. Los puntos de las series b1-b3, con T.S. en el mismo rango, pertenecen a películas con estructura "casi" amorfa con baja concentración de Antimonio.

3.5. Composición química

Las películas de CdSbTe que estamos estudiando, se crecieron con distintas cantidades de Sb y CdTe. La cuantificación del porcentaje de Antimonio en cada muestra se hizo simplemente midiendo el área que ocupaba el Sb respecto al CdTe. Sin embargo, es obvio que estos porcentajes no corresponden a la concentración de Sb que se tiene en las películas ya crecidas. Para determinar las cantidades reales de CdTe y Sb que se incorporaron durante el crecimiento, se hizo un análisis químico de todas las películas obtenidas. Por supuesto que es de esperar que estas cantidades estén en proporción a las estimadas inicialmente considerando solamente las áreas. Se utilizó la técnica de *Espectroscopía de Electrones Auger (AES)*. Los resultados obtenidos se ilustran en la figura 3.12. En ella se muestra que el porcentaje de Antimonio incorporado prácticamente es constante para cualquier temperatura de crecimiento en cada serie. También se puede ver que hay una "brecha" importante entre el 10 y 40% de Antimonio aproximadamente.

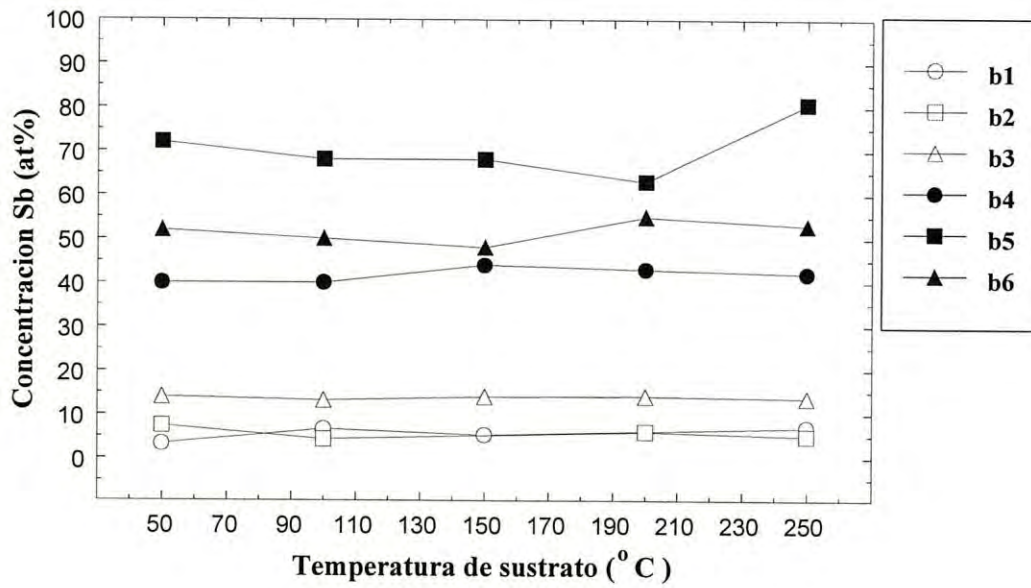


Figura 3.12. Porcentaje de Antimonio incorporado en cada una de las películas como función de la temperatura de crecimiento.

Capítulo 4

Conclusiones

En el presente trabajo se hizo un estudio sobre el sistema CdSbTe, por medio de un conjunto de películas, crecidas por la técnica r. f. sputtering con diferentes temperaturas de sustrato y distintas concentraciones de Antimonio. Se realizaron mediciones de cada una de sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales, lo que sirvió para analizar la relación que existe entre los parámetros de crecimiento, como la temperatura de sustrato y la cantidad de Antimonio al momento de su elaboración, y las propiedades de resistividad y estructura atómica de las películas respectivamente. Dicha relación es sumamente importante porque en ella se pueden basar estudios posteriores del mismo tipo de sistema pero con propiedades bien específicas.

Los resultados de la dependencia o relación entre los dos parámetros de crecimiento mencionados con la estructura de la película de CdSbTe (ver figura 4.1), nos dicen que la concentración de Antimonio en las películas no varía mucho, es prácticamente constante, para las diferentes temperaturas de crecimiento. Esto se debe a que las condiciones de crecimiento fueron cambiadas solamente para el sustrato (se varió la temperatura), mientras que otras condiciones como la potencia de radiofrecuencia, presión de Argón, etc., siempre fueron las mismas, dando lugar a una razón de erosión catódica estable del blanco en cada crecimiento. Sin embargo, al llegar a la superficie del sustrato las componentes de CdTe y Antimonio que se desprenden del blanco, estas encuentran que la energía disponible para formar centros de nucleación es distinta, según sea la temperatura

del sustrato. Esto último da pie a que las estructuras obtenidas para cada material sean distintas entre sí, dependiendo de las condiciones de crecimiento.

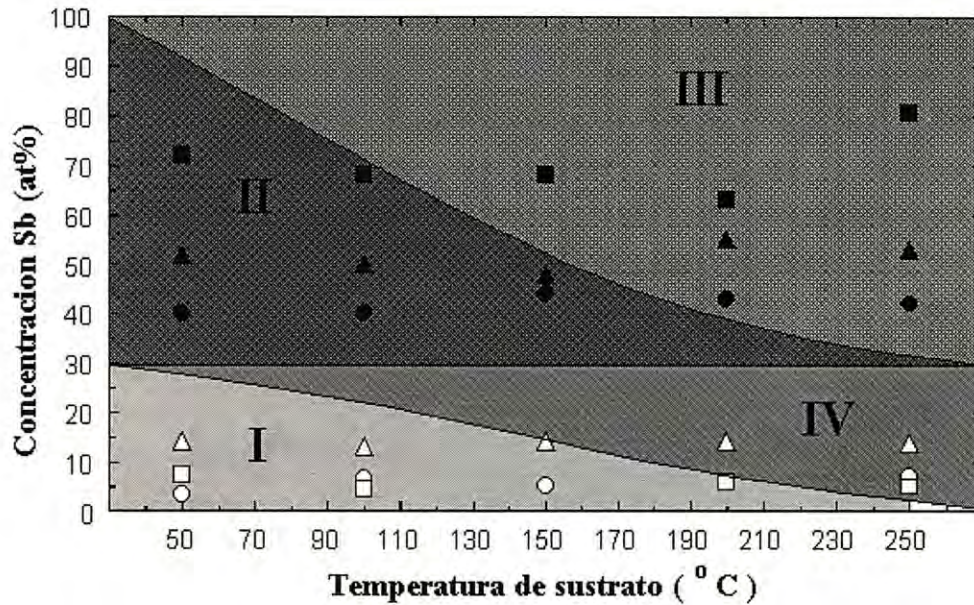


Figura 4.1. Diagrama de las distintas estructuras que se obtienen del crecimiento de materiales de CdSbTe para distintas concentraciones de Antimonio y temperaturas de sustrato.

Las películas que resultaron del crecimiento de CdSbTe (ver figura 4.1) se pueden dividir, de manera aproximada, en cuatro grupos principales, dependiendo de su estructura, los cuales se ilustran como regiones en las figuras 4.1 y 4.2.

- I Películas de CdTe policristalino con los distintos planos cristalinos $c[111]$, $c[220]$, $c[311]$ orientados en la dirección perpendicular a la superficie del sustrato y además con impurezas de Sb sustituyendo átomos de Cadmio o Telurio.
- II Películas de CdSbTe amorfo.
- III Películas compuestas de CdTe y Sb policristalinos (composites).
- IV Películas de CdTe con Sb en posiciones de Cd, Te o intersticiales.

De aquí, si queremos fabricar una película de CdTe policristalino (región I), entonces debemos emplear temperaturas de sustrato entre la temperatura ambiente (RT) y 100 °C, con concentraciones de Antimonio, medida en área, menores al 10%. De igual manera se puede interpretar para las regiones II, III y IV.

Por otro lado, si la propiedad que nos interesa es la resistividad, o bien el dopaje del CdTe en forma de película policristalina, entonces los parámetros que se deben usar deben estar dentro de las mismas cuatro regiones descritas para el caso anterior, ya que en cada una de las regiones la resistividad se comporta de manera distinta. Esto se ilustra en la figura 4.2, donde se especifican los rangos de resistividades que pueden obtenerse en las películas correspondientes.

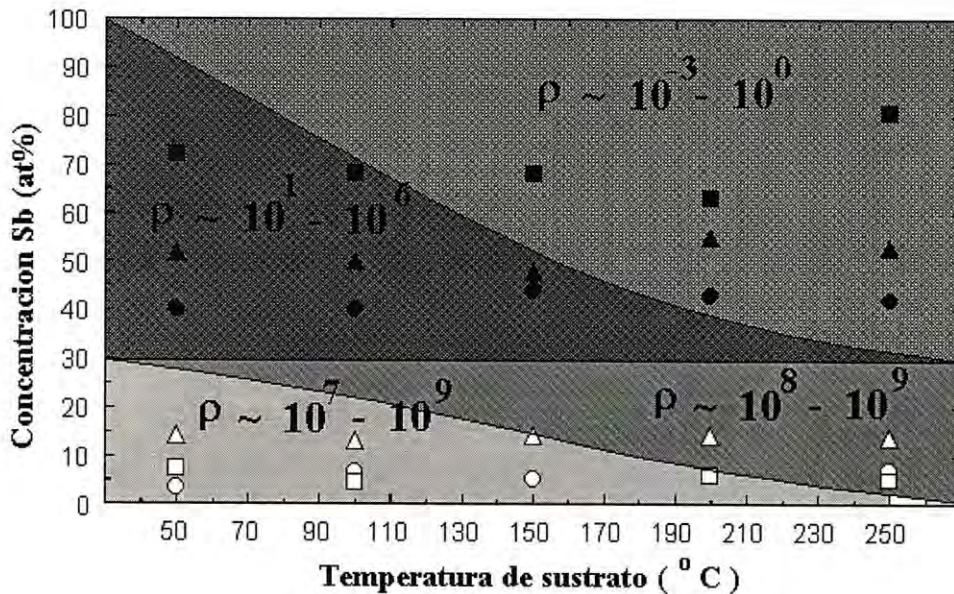


Figura 4.2. Diagrama de los distintos valores de resistividad (ρ) de cada una de las películas de CdSbTe crecidas mediante la técnica de r. f. sputtering para distintas concentraciones de Antimonio y temperaturas de sustrato.

Las únicas películas que resultaron con un dopaje efectivo ligero, fueron aquellas muestras de la región I, para las cuales se logró bajar la resistividad de 10^9 hasta 10^7 Ω-cm, es decir dos ordenes de magnitud. Esto nos indica que para dopar al CdTe policristalino en forma de película delgada debemos crecer las muestras con los parámetros de temperatura de sustrato y concentración de Antimonio en las condiciones de la región (I).

Además se encontró evidencia de que el Antimonio tiene carácter anfotérico ya que al entrar a la red del CdTe lo hace sustituyendo a ambos, Cadmio y Telurio (ver figura 4.3).

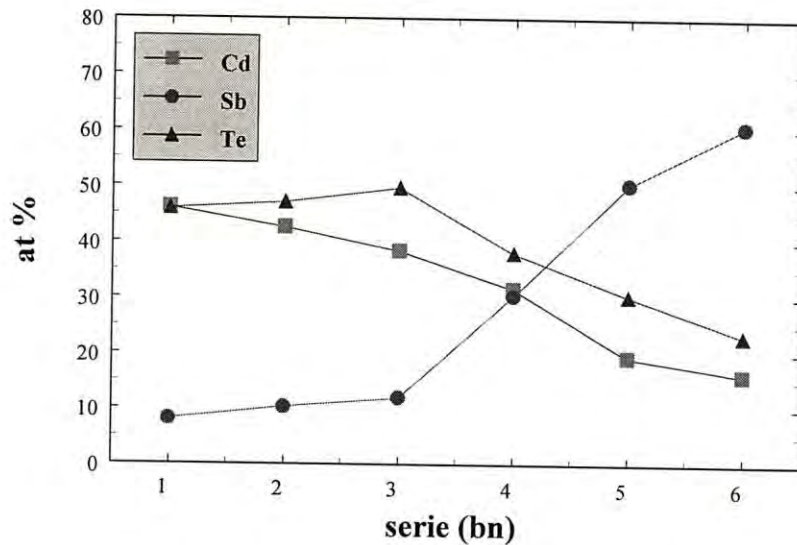


Figura 4.3. Comportamiento de la cantidad de Cadmio y Telurio con la entrada de Antimonio en la red de CdTe.

Por otro lado, no se obtuvo ningún material ternario policristalino de CdSbTe, ya que los espectros de difracción de rayos-X nos dicen claramente que las únicas estructuras existentes en el conjunto de películas estudiadas corresponden en unos casos a CdTe y/o Sb policristalinos, y en otros casos a CdSbTe amorfo.

Las conclusiones acerca de los resultados de este trabajo de tesis sugieren algunas líneas de investigación interesantes que pueden desarrollarse a futuro. Algunas de estas son:

1. Las películas de estructura amorfa de CdSbTe (región II) tienen resistividad variable entre 10^5 y $10^1 \Omega\text{-cm}$, lo que ofrece la posibilidad de controlar la resistividad del material con la misma estructura básicamente. El estudio posterior consistiría en fabricar películas de CdSbTe en las mismas condiciones que las estudiadas en la presente tesis, pero con una variación en los parámetros de crecimiento (temperatura de sustrato y porcentaje de Antimonio) más fina, dentro y en los bordes de la región II de la figura 4.2.
2. Las películas en la región I tienen resistividad alta pero fueron dopadas efectivamente. Lo que aquí se podría hacer es definir bien la frontera, o bien la forma de la curva que delimita la región I de las otras regiones. Esto nos daría como resultado el orden del valor de la resistividad hasta el cual se puede bajar sin deformar la estructura de la película de CdTe.

3. En la región III, las películas son composites o bien materiales compuestos por una mezcla de dos fases diferentes con propiedades distintas. La resistividad de estas muestras fue la más baja de todo el sistema estudiado, lo que nos lleva a proponer el estudio de las trampas, defectos, densidad de portadores de carga (efecto Hall) que existen en estas películas, así como la fotocorriente. Esto nos daría la respuesta de si se pueden utilizar películas de CdSbTe como parte de algún dispositivo fotovoltaico.

Por otro lado, la determinación más exacta de los límites entre las regiones I y IV, ayudaría a especificar con más precisión los rangos de resistividad posibles. O bien se puede profundizar en el estudio del fenómeno de percolación eléctrica.

Bibliografía

- 1 *Semiconductors and Semimetals Vol. 13 Cadmiun Telluride*, Kenneth Zanio. Academic Press (1978)
- 2 *Electrical Percolation Process Arising From Structural Changes in the CdSbTe System*. Enviado a la revista
- 3 *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*, Lawrence L. Kazmerski. Academic Press, (1980)
- 4 *The Physics of Amorphous Solids*, Richard Zallen. Ed. John Wiley & Sons. Cap. 1 y 4
- 5 *Introduction to Solid State Physics*, Charles Kittel 6th Edition. Ed. John Wiley & Sons
- 6 *Estudio de Difracción de Rayos-X de Películas de CdTe:O Tratadas Térmicamente*, L.F. Cesar Labastida Bojórquez (1994)
- 7 *Solid State and Semiconductors Physics*, John P. McKelvey. Robert E. Krieger Publishing Company. Malabar, Florida. (1982)
- 8 *Solid-State Physics, An introduction to theory and experiments*, Harald Ibach, Hans Lüth. Springer-Verlag. (1990)
- 9 X-Ray difraction, A. Guiner. W. H. Freeman & Company, New York 1963
- 10 *Física de los Semiconductores*, K. V. Shalímová. Ed. MIR, Moscú (1975). Cap. 1 y 10
- 11 *Optical Processes in Semiconductors*, Jacques I. Pankove. Dover Publications, Inc. New York (1975) Cap. 3
- 12 *Semiconductors Measurements and Instrumentation*, N. R. Runyan. Texas Instruments Electronics Series. Cap. 3

- 13 *Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis*, Leonard C. Feldman, James W. Mayer. North-Holland. (1986), Secc. 11.5
- 14 *Películas Delgadas de CdTe Oxigenado*, Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán (1992)
- 15 *Crecimiento y caracterización de películas delgadas de CdTe impurificadas con Sb*, Francisco Carlos Larios Forte. Tesis de maestría, CINESTAV-IPN, Julio de 1989
- 16 T. Hayashi, T. Suzuki, Y. Ema, Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) 1626
- 17 T. Hayashi, T. Suzuki, Y. Ema: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987)
- 18 O. Alvarez-Fregoso, F. Sánchez-Sinécio, J. G. Mendoza-Alvarez, O. Zelaya-Angel, M. H. Farías, L. Cota-Araiza, G. Soto, Rev. Méx, fis. 40
- 19 O. Alvarez-Fregoso, O. Zelaya-Angel, J. G. Mendoza-Alvarez, F. Sánchez-Sinécio, M. H. Farías, L. Cota-Araiza, Aceptado para su publicación en J. Phys. Chem. Solids (1995)
- 20 R. Ramírez-Bon, F. J. Espinoza-Beltrán, M. Pedroza-Montero, F. Ruiz, J. González-Hernández, O. Zelaya-Angel, F. Sánchez-Sinécio. Appl. Phys. Lett. **65**, (1994) 3254