

Estudio de películas delgadas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, para $0 < x < 1$, utilizando la técnica CSVT-FE

M. Zapata-Torres, O. Calzadilla Amaya y J. L. Peña
CICATA –IPN, Altamira,

Km. 14.5 carretera Tampico-puerto Altamira, Altamira, Tamaulipas, C.P. 89600

R. Castro-Rodríguez

Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida
A.P. 73 Cordemex, Mérida Yuc., 97310, México.

M. Meléndez-Lira

Departamento de Física, CINVESTAV-IPN,
AP 14-740, 07000 México, DF.

Películas delgadas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ fueron crecidas en sustratos de vidrio utilizando la técnica transporte de vapor en espacio reducido combinada con evaporación libre (CSVT-FE, por sus siglas en inglés) usando la coevaporación de CdTe y ZnTe. La incorporación del Zn fue controlada por medio de la temperatura de la fuente de ZnTe. La composición de las películas fue determinada por medio de la espectroscopia de energía dispersiva de rayos-x y la difracción de rayos-x fue utilizada para evaluar la transición estructural del CdTe a ZnTe. Mediante espectroscopia de transmisión a temperatura ambiente se determinó el ancho de la banda prohibida de la aleación. El parámetro de red y el ancho de energía prohibida de las muestras muestran una variación asociada con el cambio en la concentración de Zn.

Descriptores: Películas delgadas, CdZnTe, Rayos-X,

$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ thin films were grown on corning glass substrate by the close space vapor transport combined with free evaporation technique (CSVT-FE) using coevaporation of CdTe and ZnTe. Zn incorporation was controlled by the temperature of ZnTe source. The composition of the films were determined by X-ray energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction was used to evaluate the structural transition of CdTe to ZnTe. The alloy band gap was determined by transmission spectroscopy. The lattice parameter and gap energy of the samples show a variation associated with the change in the Zn concentration.

Keywords: Thin films, CdZnTe, X-ray

PACS: 68.55 Jk; 68.55 Ln; 72.80.Ey

1. Introducción

El sistema $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ es de interés debido a que el CdTe y ZnTe forman una solución sólida a través de toda la composición [1], y pueden ser impurificadas tipo p. El ancho de energía prohibida de este material puede ser variado desde 1.5 eV, que corresponde al CdTe, hasta 2.3 eV, que corresponde al ZnTe, controlando la composición de la aleación [2]. La estructura cristalina del CdTe y del ZnTe son ambas del tipo zincblenda, por lo que se espera que la incorporación de Zn en CdTe no estará impedida por factores estructurales. En particular las películas delgadas de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ son de mucho interés debido a sus aplicaciones en celdas solares de alta eficiencia [3] y detectores de radiación gamma [4].

Este material ha sido crecido en todo el rango por técnicas costosas, tales como Epitaxia de haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés) [5], y depósito químico de metalorgánicos al vacío (MOCVD, por sus siglas en inglés) [6]. Utilizando técnicas baratas, tales como transporte de vapor en espacio cerrado (CSVT, por sus siglas en inglés) y Epitaxia de paredes calientes (HWE, por sus siglas en inglés), se han crecido películas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, en algunos rangos, a partir de la evaporación de cristales de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crecidos por el método de Bridgman [3,7-8]. La técnica transporte de vapor en espacio reducido combinada con evaporación libre (CSVT-FE por sus siglas en inglés) es un método conveniente para el crecimiento de materiales ternarios debido a que es posible controlar las temperaturas de diferentes compuestos separadamente, con el objetivo de tener muestras con diferente estequiometría [9]. Es una técnica barata, ya que puede operarse a presión atmosférica bajo un gas inerte y usa temperaturas moderadas; su operación es simple, y las películas obtenidas son compactas.

En este trabajo reportamos el crecimiento de películas delgadas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, para $0 < x < 1$, utilizando la técnica CSVT-FE, usando como parámetros de crecimiento las temperaturas de las fuentes de los materiales coevaporados. Estas películas son obtenidas por primera vez en todo el rango utilizando una técnica barata y en una sola etapa de crecimiento. Las muestras se caracterizaron estructuralmente utilizando difracción de rayos X. La composición química mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos-x (EDAX, por sus siglas en inglés) y las propiedades electrónicas mediante espectroscopia de

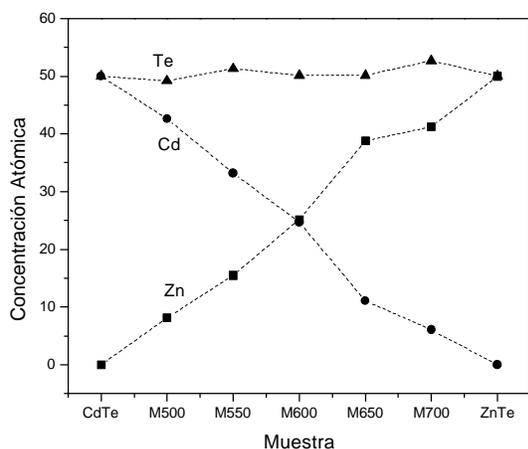


Figura 1. Variación de la concentración de Cd, Zn y Te con respecto a la temperatura de la fuente de ZnTe

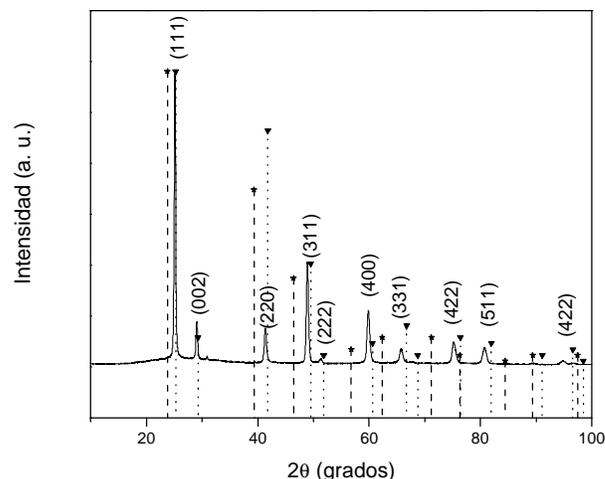


Figura 2. Espectro de difracción de la muestra M650, los símbolos (*) y () corresponden a las posiciones de los picos del CdTe y ZnTe, respectivamente.

transmisión. Los resultados confirman la obtención de la solución sólida.

2. Detalles experimentales

Las películas fueron crecidas en un sistema de evaporación al vacío evacuado por una bomba difusora con una trampa de nitrógeno líquido, capaz de obtener una presión final de 10^{-6} Torr. La presión en la cámara de crecimiento durante la evaporación fue mantenida por debajo de 10^{-5} Torr. Un esquema del sistema de crecimiento esta reportado en la referencia 9. Los materiales utilizados en la coevaporación fueron CdTe polvo 99.99 % at. y ZnTe 99.999 % at. Marca Balzers. Como sustratos fueron utilizados sustratos de vidrio Corning 7059, los cuales están libres de sodio. La fuente del CdTe fue mantenida a 500°C durante el proceso de crecimiento, mientras la fuente de ZnTe fue variada entre 500°C y 700°C , en incrementos de 50°C , con el objetivo de tener diferentes concentraciones de Zn. Adicionalmente se creció una película de CdTe y una de ZnTe. Para todas las composiciones se mantuvo la temperatura del sustrato fija a 400°C y el tiempo de crecimiento en 10 minutos. Las concentraciones de los elementos fueron determinadas usando EDAX, usando un microscopio electrónico de barrido JEOL 6300. Las mediciones de difracción de rayos-X fueron realizadas en un difractómetro Rigaku Geigerflex con un ánodo de cobre. Las mediciones de transmisión fueron realizadas en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer modelo Lambda 40. Las mediciones de composición de los elementos fueron realizadas en diferentes puntos, indicando la misma composición con una variación de 1 % at.; asimismo las mediciones ópticas mostraron completa reproducibilidad en los espectros obtenidos en diferentes regiones de la muestra.

3. Resultados y discusión

Las películas que se obtuvieron fueron policristalinas, con espesor uniforme de $25\ \mu\text{m}$ y una fuerte adherencia al sustrato. Las concentraciones de Zn en las muestras aumentó de acuerdo con el incremento de la temperatura de la fuente de ZnTe. Las muestras CdTe y ZnTe, corresponden a la películas de CdTe y ZnTe intrínseco, respectivamente. Las muestras M500, M550, M600, M650 y M700, corresponden a muestras crecidas con las temperaturas de la fuente de ZnTe de 500°C , 550°C , 600°C , 650°C y 700°C , respectivamente. En la Fig. 1 podemos observar cómo varían las concentraciones de los elementos con respecto a la temperatura de la fuente de ZnTe. Al ir incrementando la temperatura de esta fuente, va aumentando la concentración de Zn, va disminuyendo la de Cd, mientras que la concentración de Te se mantiene constante, alrededor de un 50 % at. Este comportamiento sugiere que el Zn esta esta sustituyendo al Cd, formándose la solución sólida $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$.

En la figura 2 presentamos el espectro de la muestra M650, la cual de acuerdo a las concentraciones de los elementos correspondería a una $x=0.78$. Adicionalmente se incluyen los powder difracción file (PDF) 140770 (*) y 150746 (), los cuales corresponden al CdTe y ZnTe respectivamente. La diferencia entre los espectros de difracción de las muestras es la aparición del pico correspondiente al plano (002) del ZnTe, el cual aumenta de intensidad a medida que se incrementa el contenido de Zn en las muestras, lo anterior es debido a la diferencia entre los factores de dispersión de los átomos de Cd y Zn. Adicionalmente se observó, que se van desplazando los picos a ángulos mayores, a medida que va aumentando la concentración de Zn en la muestra (i.e. temperatura de la fuente de ZnTe), esto es consecuencia de que a medida que aumenta el contenido de Zn en la muestra, disminuye

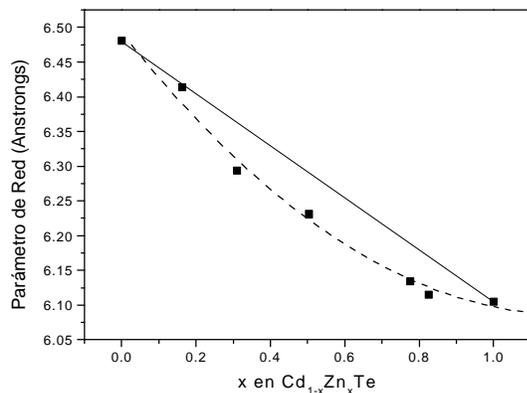


Figura 3. Variación del parámetro de red con respecto a la concentración de Zn en las muestras. La línea continua corresponde al comportamiento descrito por la ley de Vegard mientras que la línea a trazos corresponde al ajuste a un polinomio de segundo grado.

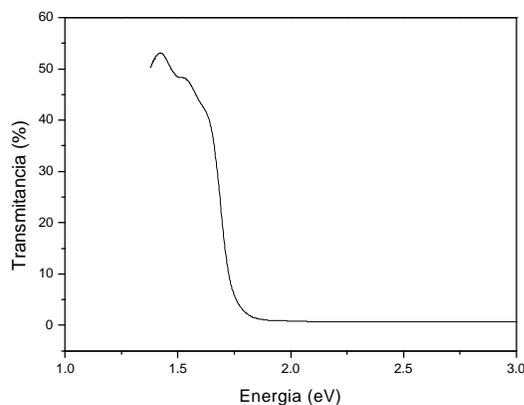


Figura 4. Espectro de transmisión característico de las muestras.

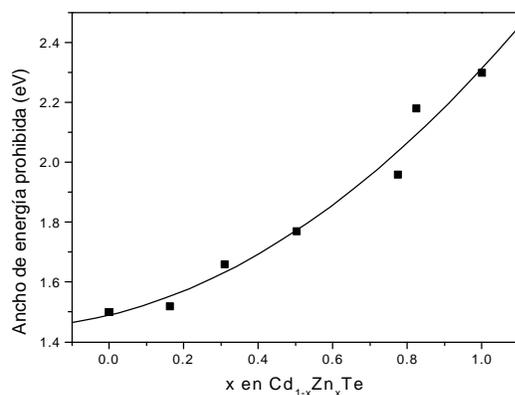


Figura 5. Variación del ancho de energía prohibida con respecto a la concentración de Zn en las muestras

el parámetro de red como consecuencia de la diferencia de radio atómico entre el Zn (0.60 Å) y el Cd (0.78 Å). En los espectros de difracción no se detectaron picos correspondientes al CdTe o ZnTe, a partir de lo cual podemos decir que obtuvimos la solución sólida, y no una mezcla de CdTe y ZnTe.

Con el objetivo de obtener el parámetro de red de cada muestra, los difractogramas fueron ajustados a modelos cristalográficos utilizando el método de Rietveld. El programa utilizado para el ajuste fue el GSAS [10]. Los datos de entrada fueron el grupo espacial $F\bar{4}3M$, parámetro de red 6.48 Å del CdTe, y las posiciones cristalográficas de los átomos. Fueron refinados: el parámetro de red, la asimetría, orientación preferencial, ancho del pico, ruido de fondo y factor de escala, hasta obtener un $R_{\text{bragg}} < 20$, valor con el cual obtuvimos un error menor al 3% en el cálculo del parámetro de red. En la figura 3 presentamos la variación de parámetro de red, con respecto al contenido de Zn (determinado a partir de las mediciones de EDAX). En ésta hemos incluido el comportamiento de cristal virtual, ley de Vegard, y un ajuste a un polinomio de segundo grado ($a_{\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}} = 6.4929 - 0.676x + .282x^2$). El buen ajuste al polinomio de segundo grado podría ser explicado en términos del desorden introducido debido a la producción de la aleación. Sin embargo podría existir un factor de error debido a la carencia de factores de sensibilidad adecuados para las diferentes composiciones de la aleación $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, este problema será abordado en un trabajo futuro.

En la figura 4, mostramos un espectro típico de los obtenidos en las mediciones de transmisión de las muestras; cada uno de estos espectros fueron ajustados para obtener el ancho de energía prohibida. En la figura 5 presentamos como varía el ancho de energía prohibida con la concentración de Zn en las muestras, podemos ver como aumenta de 1.5 eV, el cual es el ancho de energía prohibida correspondiente al CdTe, hasta 2.3 eV, el cual corresponde al ZnTe. La variación de la energía de transición con respecto a la fracción molar de Zn, x , fue ajustada utilizando el método de mínimos cuadrados, a una ecuación cuadrática en x , obteniéndose la siguiente expresión: $a_{\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}} = 1.489 + 0.299x + 0.525x^2$, la cual es ligeramente diferente a la reportada por Kennedy et al. [11], obtenida para monocristales crecidos por Bridgman modificado.

4. Conclusiones

Se crecieron películas delgadas semiconductoras de la solución sólida $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, en el rango $0 < x < 1$, sobre sustratos de vidrio Corning utilizando la técnica CSVT-FE a partir de la coevaporación de CdTe y ZnTe. Los valores de las concentraciones de los elementos, pueden ser controlados a partir de un parámetro simple, tal como la temperatura de la fuente de evaporación de ZnTe. Se encontró como varía el parámetro de red y el ancho de energía prohibida en las muestras, con respecto a la concentración de Zn. Estos resultados muestran que la técnica CSVT-FE es una buena alternativa para el depósito de películas de compuestos ternarios semiconductores.

Agradecimientos

Agradecemos a Víctor Rejón, Mario Herrera, Oswaldo Gómez y Roberto Sánchez por su asistencia técnica. Este proyecto fue financiado por CGPI-IPN, bajo el proyecto 200961.

Referencias

- [1] J. Steiniger, A. J. Strauss, and R. F. Brebrick, J. Electrochem. Soc. **117**, 1305 (1970).
- [2] V. V. Sobolev, O. G. Maksimova, and S. G. Kroitoru, Phys. Status Solidi B **103**, 499 (1981)
- [3] M. G. Peters, A. L. Fahrenbruch, and R. H. Bube, J. Vac. Sci. and Technol. A **6**, 3098 (1988)
- [4] Uri Lachish, Nucl. Instr. and Methods **A436**, 146-149 (1999)
- [5] R. D. Feldman, R. F. Austin, A. H. Dayem, and E. H. Westerwick, Appl. Phys. Lett. **49** (13), 797 (1986)
- [6] T. L. Chu, S. S. Chu, C. Ferekides and J. Britt, J. Appl. Phys. **71**, 5635 (1992)
- [7] J. Gonzalez-Hernández, O. Zelaya, and J. G. Mendoza, J. Vac. Sci. Technol. A. **9** (3), 550 (1991).
- [8] Bonheun Koo, Jifeng Wang, Yukio Ishikawa and Minoru Isshiki, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 5674 (1998)
- [9] M. Zapata-Torres, R. Castro-Rodríguez, M. Meléndez Lira, S. Jiménez-Sandoval, A. Zapata-Navarro, J. L. Peña, Thin Solid Films **358**, 12 (2000)
- [10] A. C. Larson and R. B. von Dreele. Generalized Structure Analysis System. Document No. LAUR 86-743. Los Alamos National Laboratory. Los Alamos (1993).
- [11] J. J. Kennedy, P. m: Amirtharaj and P. R. Boyd, Journal of Crystal Growth **93**, 86 (1988).