

Influencia de la sobrepresión de Cd en las propiedades eléctricas y estructurales de películas de CdTe y CdTe:In

M. Zapata Torres, A. Zapata Navarro y J.L. Peña

*Centro de Investigación en Ciencias Aplicadas y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional
Legaria 694 Colonia Irrigación, 11500 México, D.F., Mexico*

R. Castro-Rodríguez y P. Bartolo-Pérez

*Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
Instituto Politécnico Nacional, Unidad Mérida
Apartado postal 73 Cordemex, 97310 Mérida, Yuc., Mexico*

Recibido el 23 de abril de 1998; aceptado el 6 de octubre de 1998

En este trabajo se presenta una nueva técnica de crecimiento de películas CSVT-FE, con una sobrepresión de Cd, y la influencia de ésta en las propiedades eléctricas y estructurales en películas de CdTe y CdTe:In. La sobrepresión de Cd no tuvo influencia sobre las propiedades de las películas de CdTe. La sobrepresión de Cd disminuyó en tres órdenes de magnitud la resistividad de las muestras de CdTe:In para concentraciones bajas de In.

Descriptores: Películas delgadas de CdTe; nueva técnica de depósito

In this work we present a new technique for the growth of films, CSVT-FE with Cd overpressure; and the influence of Cd overpressure on the structural and electrical properties in CdTe and CdTe:In films. The Cd overpressure did not have influence over the properties of CdTe films. The Cd overpressure decreases on three orders of magnitude the resistivity on the samples of CdTe:In, for low In concentrations.

Keywords: CdTe thin films; new deposit technique

PACS: 68.55.Jk; 68.55.Ln; 72.80.Ey

1. Introducción

Existe un gran interés en controlar las propiedades del transporte eléctrico del CdTe, debido a que tiene un parámetro de red muy cercano al del HgCdTe, así como en su aplicación en las áreas de detección de rayos gamma, conversión de energía solar y optoelectrónica [1, 3]. Para que las películas delgadas de CdTe tengan una aplicación comercial significativa, es esencial el control de sus propiedades eléctricas a través de una impurificación sustitucional. En años recientes se han obtenido progresos en esa dirección, utilizando técnicas de crecimiento sofisticadas, tales como epitaxia de haces moleculares asistida por láser (PAMBE) [4] y la convencional epitaxia por haces moleculares con una sobrepresión de Cd [5].

En busca de una impurificación sustitucional, utilizando una técnica barata y simple, se introdujo una modificación a la técnica de transporte de vapor en espacio reducido combinada con evaporación libre (CSVT-FE, por sus siglas en inglés) [6] para el crecimiento y la impurificación de semiconductores II-VI. Ésta es CSVT-FE con una fuente adicional de sobrepresión de Cd. Esta última difiere de la técnica convencional CSVT en que los átomos del impurificante y el Cd son introducidos dentro de la cámara de crecimiento desde fuentes de evaporación controladas durante el crecimiento de la película delgada.

En este trabajo se reporta un nuevo método de preparación de películas semiconductoras, así como la influencia de

los parámetros de crecimiento en las propiedades eléctricas y estructurales de las películas de CdTe y CdTe:In crecidas con una sobrepresión de Cd.

2. Detalles experimentales

Se prepararon tres series de muestras, las cuales fueron depositadas sobre sustratos de vidrio *corning* (portaobjetos). En la primera serie se utilizó el sistema experimental de la técnica CSVT-FE [6], utilizando como impurificante el Cd. En esta serie se mantuvieron constantes la temperatura de la fuente de CdTe a 600°C, la temperatura del sustrato, a 400°C, la presión del gas de control en 5×10^{-5} Torr y el tiempo de depósito en 5 minutos. Se varió la temperatura de la fuente de Cd de 180°C a 260°C, en intervalos de 20°C. Esta serie tuvo el propósito de ver la influencia de la sobrepresión de Cd en las películas de CdTe. En la segunda serie se prepararon películas, manteniendo constante la temperatura de la fuente de CdTe a 600°C, la temperatura del sustrato a 400°C, la presión del gas de control en 5×10^{-5} Torr y el tiempo de depósito en 5 minutos. Con el fin de obtener diferentes concentraciones de In en las muestras, se varió la temperatura de la fuente de In de 500°C a 650°C, en intervalos de 50°C. En la tercera serie se prepararon películas, manteniendo constante la temperatura de la fuente de CdTe a 600°C, la temperatura del sustrato a 400°C, la temperatura de la fuen-

1. D.A. Antoniadis, A.M. Lin, and R.W. Dutton, *Appl. Phys. Lett.* **33** (1978) 1030.
2. K. Taniguchi, K. Kurosawa, and M. Kashiwagi, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 2243.
3. S. Mizuo and H. Higuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) 734.
4. S.M. Hu, *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 1567.
5. A.M. Lin and D.A. Antoniadis, *J. Electrochem. Soc.* **53** (1981) 1121.
6. J.S. Kang and D.K. Schroder, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 2974.
7. P.B. Griffin, P.M. Fahey, J.D. Plummer, and R.W. Dutton, *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 319.
8. T.Y. Tan and U. Gösele, *Appl. Phys. A* **37** (1985) 1.
9. K. Taniguchi, D.A. Antoniadis, and Y. Matsushita, *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 961.
10. W.B. Rogers and H.Z. Massoud, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 3883.
11. W. Taylor, B.P.R. Marioton, T.Y. Tan, and U. Gösele, *Radiat. Eff. Def. Sol.* **111 & 112** (1989) 131.
12. S. Mizuo *et al.*, *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 3860.
13. P. Fahey, R.W. Dutton, and Moslehi, *Appl. Phys. Lett.* **43** (1983) 683.
14. Y. Hayafuji, K. Kajiwarra, and S. Usui, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 8639.
15. C.J. Han, M.M. Mosheli, C.R. Helms, and K.C. Saraswat, *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985) 641.
16. K. Taniguchi, K. Kurosawa, and M. Kashiwagi, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 2243.
17. S.T. Dunham and J.D. Plummer, *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 2541.
18. B. Leroy, *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 7996.
19. U. Gösele and T.Y. Tan, *Defects in Semiconductors. Mat. Res. Soc. Proc.* **14** (1983) 45.
20. M.W. Jenkins, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 457.
21. P.B. Griffin, S.T. Ahn, W.A. Tiller, and J.D. Plummer, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 115.

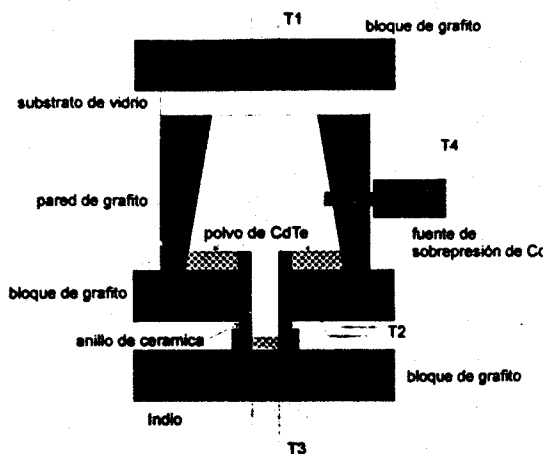


FIGURE 1. Esquema del sistema experimental de la técnica CSVT-FE con sobrepresión de Cd.

te de sobrepresión de Cd a 250°C, la presión del gas de control en 5×10^{-5} Torr y el tiempo de depósito en 5 minutos. Con el fin de obtener diferentes concentraciones de In en las muestras, se varió la temperatura de la fuente de In de 500°C a 650°C, en intervalos de 50°C. En la Fig. 1 se observan los detalles del sistema experimental utilizado en la preparación de la tercera serie de muestras. Las características de éste son prácticamente las mismas de las del sistema CSVT-FE, solamente que se le ha adicionado un cilindro de grafito, el cual servirá como fuente de la sobrepresión de Cd para ser introducido en la cámara de crecimiento.

Análisis de espectroscopia de electrones Auger (AES) fueron realizados en un sistema ESCA-SAM, modelo 560 de Perkin-Elmer. Análisis de absorción atómica fueron realizados en un sistema Perkin Elmer 3300. Un difractómetro, marca Siemens modelo D5000, fue utilizado para obtener las mediciones de difracción de rayos-X. La caracterización eléctrica fue realizada con un sistema van der Paw-Hall construido en el instituto.

3. Resultados y discusiones

Las películas que se obtuvieron en las tres series de muestras fueron policristalinas, con espesor uniforme y una fuerte adherencia al sustrato. Los patrones de difracción de las películas de CdTe con sobrepresión de Cd, muestran que las películas tienen una estructura zincblenda. Utilizando el programa LSUCRI [7] se calculó el parámetro de red, encontrándose que para todas las muestras fue de 6.480 Å, el cual coincide con el del CdTe intrínseco. Todos los picos observados fueron asociados con el CdTe, no se obtuvieron picos de Te o Cd. La resistividad eléctrica de todas las muestras fueron cercanas a 5×10^7 ohm-cm, que es el valor obtenido para las muestras de CdTe intrínseco.

Los resultados anteriores se pueden explicar de la siguiente manera: el CdTe crece con vacancias de Cd, y el efecto de la sobrepresión de Cd fue llenar estas vacancias. Cualquier otro átomo de Cd que no estuviera ligado con un

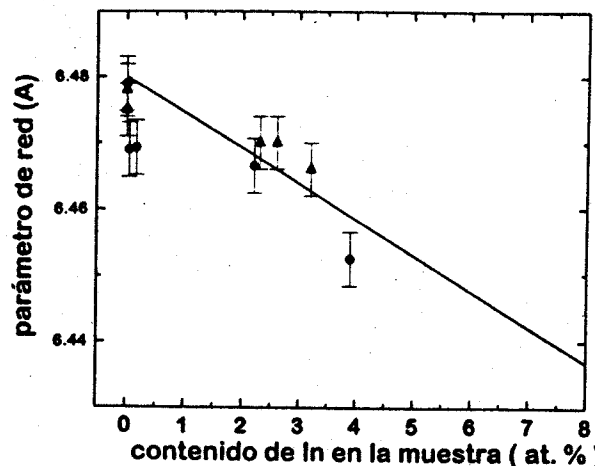


FIGURE 2. Variación del parámetro de red como función de la concentración de In, CdTe:In sin sobrepresión de Cd (círculos), CdTe:In con sobrepresión de Cd (triángulos).

átomo de Te, fue reevaporado debido a que la temperatura del sustrato fue alta, previniendo la formación de conglomerados de Cd metálico dentro de la película. Como el material obtenido fue el de CdTe, las películas mantuvieron sus características estructurales y eléctricas.

Para las series dos y tres, el color de las muestras varió con la concentración de In que contenían las muestras. La concentración de In en las muestras aumentó de acuerdo con el incremento de la temperatura de la fuente de In. La determinación del contenido de In se realizó utilizando espectroscopia Auger; y cuando la concentración de In estuvo por debajo del límite de detección de esta técnica, se utilizó la técnica de absorción atómica. La concentración de In en la serie dos varió de 0.0004 a 4 at.%. Los valores de la concentración de In en las muestras de la serie tres varió de 0.003 at.% a 3.2 at.%. En ambas series se observó que conforme fue aumentando la concentración de In, la concentración de Cd disminuye y la concentración de telurio permanece constante alrededor del 50 at.%. Indicando esto que el In está entrando en sustitución del Cd, formándose una solución sólida $\text{Cd}_x\text{In}_{1-x}\text{Te}$.

En la Fig. 2 se puede observar cómo varía el parámetro de red con el contenido de In en las muestras de las series dos y tres. El parámetro de la red se calculó, a partir de los espectros de difracción de rayos X, utilizando el programa LSUCRI [7]. Para ambas series se encontró que el parámetro de red va disminuyendo conforme aumenta la concentración de In en la muestra. La variación del parámetro de red se ajusta a la recta obtenida de las dos distancias a primeros vecinos del Cd, obtenidas para las películas de CdTe:In (2.58 Å y 2.80 Å) en mediciones de EXAFS [8]. Concluyendo de esto que la distorsión de la red es solamente ocasionada por la incorporación del In en ésta, y la sobrepresión de Cd no tiene una influencia importante.

En la Fig. 3 podemos ver cómo varía la resistividad con la concentración de In para las muestras crecidas en las series dos y tres. Para la serie dos, se observa cómo la resistividad

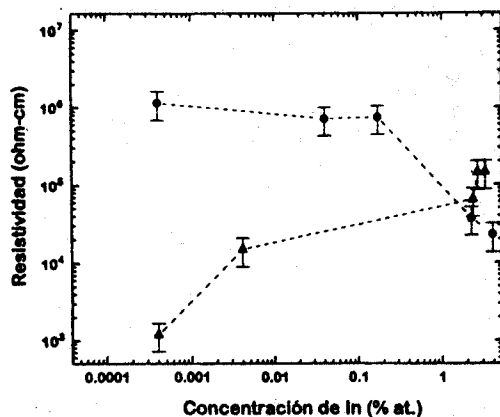


FIGURE 3. Variación de la resistividad como función de la concentración de In, CdTe:In sin sobrepresión de Cd (círculos), CdTe:In con sobrepresión de Cd (triángulos).

va disminuyendo conforme aumenta la concentración de In, hasta llegar a un valor de saturación. Para la serie tres, se observa cómo la resistividad va aumentando conforme aumenta el In en la muestra, hasta llegar a un valor de saturación del mismo orden al encontrado en las películas de CdTe:In crecidas sin sobrepresión de cadmio. Esto puede ser debido a que en las muestras existen dos mecanismos de pasivación, uno es el estado de doble ligadura rota (DBB) [9], el cual es debido a la distorsión de la red al introducirse el In en ésta; y el otro es la formación de complejos neutros por 2InCd^+ y VCd^{2-} [10, 11]. Al introducir la sobrepresión de Cd en el crecimiento de las películas de CdTe:In, se disminuyen los complejos neutros, lo cual hace que los átomos de In que están incorporándose contribuyan como portadores. Al ir aumentando la concentración de In, se incrementan la cantidad de defectos DBB, lo cual hace que aumente la resistividad. Comparando los resultados obtenidos en las películas de CdTe:In y de CdTe:In con sobrepresión de Cd, se concluye que la introducción de la sobrepresión de Cd hace que disminuya la resistividad en 3 órdenes de magnitud, para concentraciones bajas de In.

En la Fig. 4 podemos observar la resistividad en obscuro vs. la temperatura, para la muestra con menor resistividad crecida con sobrepresión de cadmio. Ésta produce una relación lineal en una gráfica tipo Arrhenius, mostrando una energía de activación bien definida, E_a , en el intervalo de temperatura de 180 K a 300 K. Ésta es una evidencia del pro-

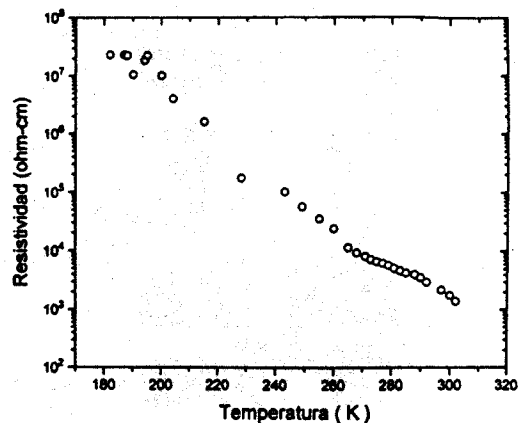


FIGURE 4. Variación de la resistividad como función de la temperatura, para la película de CdTe:In con sobrepresión de Cd con menor resistividad.

ceso térmicamente activado para la conducción eléctrica en la muestra policristalina. El valor de la energía de activación de 0.41 eV, el cual es muy cercano al reportado para la energía de activación de átomos sustitucionales de In en muestras de CdTe:In [1].

4. Conclusiones

De los resultados obtenidos para las películas de CdTe y CdTe:In depositadas con una sobrepresión de Cd se puede concluir que: para las películas crecidas con los parámetros utilizados en el presente trabajo, la sobrepresión de Cd no tiene influencia sobre las propiedades eléctricas y estructurales en las muestras de CdTe; la sobrepresión de Cd hace que disminuya en 3 órdenes de magnitud la resistividad de las muestras de CdTe:In, con una concentración de In baja; y a medida que aumentamos la concentración de In en las muestras, la resistividad de las muestras va aumentando, llegando a un valor de saturación igual al encontrado para las muestras de CdTe:In, crecidas sin sobrepresión de Cd.

Agradecimientos

Agradecemos a Víctor Rejón, Wilian Cahuich, Oswaldo Gómez y Roberto Sánchez por su asistencia técnica y a Hugo Torres por las mediciones AES

1. D. de Novel, *Phillips Res. Rep.* **14** (1959) 361.
2. J.J. Lofersky, *J. Appl. Phys.* **27** (1956) 777.
3. P. Capper (ed), *Properties of narrow gap cadmium-based compounds*, (INSPEC, England, 1994).
4. D. Hommel, A. Waag, S. Scholl, and G. Landwehr, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 13.
5. F. Bassani et al., *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2651.
6. R. Castro-Rodríguez and J.L. Peña, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** (1993) 730.
7. R. Garvey, *Powder Diffraction* **1** (1986) 114.
8. F.J. Espinosa et al., *Phys. Review B* **55** (1997) 7629.
9. C.H. Park and D.J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 1134.
10. R.O. Bell et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-21** (1974) 331.
11. C. Canali, G. Ottaviani, R.O. Bell, and F.V. Wald, *J. Phys. Chem. Solids* **35** (1974) 1405.