

## Estudio de las propiedades eléctricas y estequiométricas de películas delgadas de CdTe depositadas por la técnica HWFE

J. Félix-Valdéz, C. Falcony, M. Tufiño\* y C. Menezes

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del  
Instituto Politécnico Nacional, Apdo. Postal 14-740, 07000 México, D.F.*

J.M. Domínguez y A. García

*Instituto Mexicano del Petróleo, Av. de los Cien Metros No. 152,  
México, D.F.*

(recibido el 23 de marzo de 1987; aceptado el 5 de junio de 1987)

**Resumen.** En este trabajo se reportan las características eléctricas y estequiométricas de películas delgadas policristalinas de CdTe, depositadas por la técnica Hot-Wall Flash-Evaporation (HWFE), para diferentes condiciones de deposición. Los gránulos de las películas tienen forma columnar. La estequiometría de las películas depende fuertemente de los parámetros de depósito: la temperatura de sustrato ( $T_s$ ) y la temperatura de la pared caliente ( $T_p$ ). Para valores pequeños de  $T_s$  y  $T_p$  ( $\sim 92^\circ\text{C}$  y  $425^\circ\text{C}$ , respectivamente) se obtienen películas con un gran exceso de Te ( $\sim 30\%$ ); mientras que para temperaturas mayores ( $T_s \simeq 192^\circ\text{C}$  y  $T_p \simeq 560^\circ\text{C}$ ) se depositan películas casi estequiométricas. Las características eléctricas dependen a su vez de la cantidad de exceso de Te presente en las muestras. Así, se observó un cambio en la resistividad de hasta siete órdenes de magnitud entre películas que tenían 30% de exceso de Te con aquellas que mostraban una estequiometría cercana al 1:1. Igualmente, se encontró una diferencia muy grande entre las medidas de resistividad hechas sobre la superficie de las películas respecto de las medidas hechas a través del volumen de las mismas para las diferentes condiciones de deposición consideradas. También se

---

\* Profesor investigador en la ESFM-IPN y en la UAM-AZCAPOTZALCO.

describe el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura para el rango de 100° a 500°K.

**Abstract.** The electrical and stoichiometric characteristics of polycrystalline CdTe films deposited by the Hot-Wall Flash-Evaporation technique are reported for different deposition parameters. The crystallites in these films grow in a columnar type of grain. The stoichiometry of the films is largely dependent on substrate ( $T_s$ ) and wall temperatures ( $T_w$ ) during deposition. At low values of  $T_s$  and  $T_w$  ( $\sim 92^\circ\text{C}$  and  $425^\circ\text{C}$ , respectively) a large excess of the Te is present ( $\sim 30$  at.%). At  $T_s \cong 192^\circ\text{C}$  and  $T_w \cong 560^\circ\text{C}$  nearly stoichiometric films were obtained. The electrical characteristics were strongly dependent on the amount of excess Te present in the samples. A change in the resistivity of up to seven orders of magnitude was measured between the samples with  $\sim 30$  at.% of excess Te and those with a stoichiometry close to 1:1. Also a large difference in the resistivity measurements was observed on the surface and across the samples for the different deposition conditions studied. The behavior of the resistivity with temperature in the 100 to 500°K range is also discussed.

PACS: 72.80.Ey; 73.60.Fw; 68.55.+b

## 1. Introducción

El estudio de compuestos de los grupos II-VI se ha incrementado en los últimos años debido a la necesidad de encontrar nuevos materiales para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos [1-3]. Esto se debe a que los materiales II-VI poseen algunas propiedades físicas muy especiales, las cuales permiten utilizarlos con similares o mejores resultados, en sustitución de materiales más ampliamente utilizados como el Ge y el Si.

Una de las formas más socorridas para estudiar estos materiales con el propósito de abaratar sus costos de obtención, ha consistido en depositar el material en forma de película delgada empleando técnicas sencillas, tales como el depósito de vapor en espacio cerrado (CSVT) [4], la técnica GREG [5] (que consiste en combinar la técnica CSVT con el uso de una pared caliente), la epitaxia de haces moleculares (MBE) [6] y otras.

En este trabajo estudiamos las propiedades eléctricas y estequiométricas de películas delgadas de CdTe, el cual es un miembro de los compuestos II-VI, depositadas mediante la técnica HWFB [7] (evaporación rápida por paredes calientes), la cual permite obtener películas policristalinas tipo-*p* de calidad óptica. Se encuentra que las películas crecen con un exceso de Te, el cual depende fuertemente de los parámetros de deposición tales como la temperatura de sustrato ( $T_s$ ) y la temperatura de la pared caliente ( $T_p$ ). Se observa un cambio de hasta siete órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica de las películas de acuerdo con el exceso de Te presente en las muestras. También se reportan en este trabajo la dependencia de las propiedades eléctricas y estequiométricas de acuerdo a los parámetros de deposición, así como el comportamiento de la resistividad medida sobre la superficie y a través de la película en función de la temperatura.

## 2. Parte experimental

La técnica HWFE combina el uso de la evaporación rápida al alto vacío con una cámara de precondensación de paredes calientes [7]. La técnica consiste en dejar caer en forma continua y regulada a la vez, CdTe en polvo sobre una chalupa de evaporación calentada a una temperatura superior a la temperatura de evaporación del CdTe ( $\sim 950^\circ\text{C}$ ). Los gránulos del compuesto se evaporan rápidamente, y los vapores de CdTe suben al sustrato pasando a través de una cámara cilíndrica con paredes de cuarzo calentadas a una temperatura aproximada de  $600^\circ\text{C}$ . Las temperaturas del sustrato y de la pared se mantienen constantes durante la deposición de la película.

Las películas de CdTe se depositaron sobre sustratos de vidrio Pyrex, así como sobre sustratos de vidrio recubiertos previamente con una capa conductora de óxido de estaño. Las muestras depositadas sobre vidrio fueron empleadas para hacer mediciones eléctricas sobre la superficie de la película. Para este propósito se depositaron sobre la muestra dos contactos de oro paralelos separados 0.3 cm de distancia y con anchura de 0.4 cm cada uno de ellos. Por otra

parte, se hicieron mediciones eléctricas a través del volumen en las películas depositadas sobre vidrio conductor. En este caso se evaporaron sobre las películas contactos circulares de oro de 0.1 cm de diámetro. Algunas muestras se depositaron sobre vidrio recubierto con una película de oro para estudiar el efecto de los contactos sobre las características eléctricas de las muestras.

Las características corriente *vs.* voltaje de las muestras se obtuvieron utilizando una fuente regulada HP modelo 6206B, y un picamperímetro logarítmico Keithley modelo 26000. Los voltajes se midieron con un voltímetro Keithley modelo 179. En las medidas longitudinales el voltaje máximo aplicado a las muestras fue de 70 volts, mientras que en la geometría transversal sólo se aplicaron hasta 2 volts, debido a las corrientes tan altas registradas en las muestras. Estas mediciones se realizaron en un rango de temperaturas desde 100°K hasta 500°K, para lo cual se colocaron las muestras dentro de un crióstato comercial con un controlador de temperatura, utilizado en el rango de 100°K a temperatura ambiente. Para temperaturas mayores, se utilizó una platina calentada con una resistencia eléctrica en lugar del crióstato, con las películas expuestas al medio ambiente.

La composición química de las películas fue determinada con un microscopio electrónico de barrido marca Jeol, mediante la técnica de fluorescencia de rayos X. El diámetro del haz electrónico fue de 0.1  $\mu\text{m}$ . Estas mediciones fueron calibradas por comparación con patrones de Cd y Te puros, haciendo correcciones por absorción de rayos X en las muestras. Finalmente, la estructura cristalina de las películas fue obtenida a través del patrón de difracción de rayos X de las películas.

### 3. Resultados

La tabla I muestra las condiciones con las que fueron depositadas los tres tipos de películas estudiadas así como el espesor de las mismas. La naturaleza policristalina de las películas fue determinada a partir de los espectros de difracción de rayos X de las películas, de los cuales se observó que los gránulos de CdTe tenían estructura

Muestra	$T_s$ (°C)	$T_p$ (°C)	Espesor (cm)
$M_A$	$92 \pm 5$	$425 \pm 5$	$1.33 \times 10^{-4}$
$M_B$	$100 \pm 10$	$560 \pm 5$	$3.33 \times 10^{-4}$
$M_C$	$192 \pm 5$	$560 \pm 5$	$1.13 \times 10^{-4}$

TABLA I. Valores de los parámetros de depósito y del espesor de las muestras estudiadas.

cristalina cúbica orientados preferentemente con la dirección (111) perpendicular a la superficie del sustrato. Las figuras 1 y 2 muestran dos fotografías de microscopio electrónico de barrido donde se observa la superficie libre de las películas. La figura 1 corresponde a la muestra  $M_B$  y la figura 2 a la muestra  $M_C$ , donde se observa que el tamaño de grano de las películas disminuye con la temperatura del sustrato. La figura 3 muestra una vista típica al microscopio electrónico de la sección transversal de las películas depositadas. En ella se aprecia la forma columnar del crecimiento de los gránulos, con el eje mayor perpendicular a la superficie libre de las películas.

Las características corriente ( $I$ ) vs. voltaje ( $V$ ) de las películas mostraron un comportamiento óhmico sobre tres órdenes de magnitud independientemente de la geometría de las mediciones. Esto se aprecia en las figuras 4 y 5, en donde también se observa que para el caso de mediciones longitudinales, figura 4, la constante de proporcionalidad (la resistividad) cambia  $\sim 1$  orden de magnitud para las temperaturas extremas en que se estudiaron las muestras. Sin embargo, para las mediciones transversales, figura 5 tal cambio prácticamente no existe. El tipo de conducción de las películas ya ha sido determinado previamente [7], y resulta ser tipo- $p$ .

La composición química de las muestras fue analizada en la sección transversal de las películas. En la figura 6 se grafica, para las tres muestras estudiadas, la distribución del exceso de Te en el perfil de las muestras en función de la distancia medida desde el sustrato, y normalizada al espesor total de la película. El exceso de

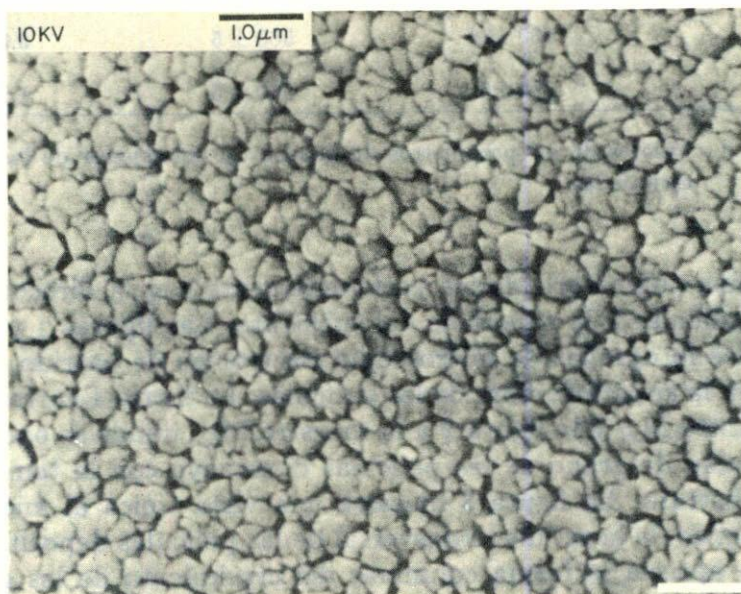


FIGURA 1. Vista al microscopio electrónico de la superficie de una película policristalina de CdTe depositada con una temperatura de sustrato  $T_s = 100^\circ\text{C}$  (muestra  $M_B$ ).

Te se calculó restándole a la cantidad total de porcentaje de Te la cantidad porcentual de Cd detectada en la película. El exceso de Te presente en las películas resultó ser de casi 30% para temperaturas de sustrato  $T_s$  bajas (muestra  $M_A$ ), disminuyendo conforme  $T_s$  aumenta (muestra  $M_B$ ), hasta el punto de obtener películas casi estequiométricas (muestra  $M_C$ ). Asimismo, se observó una tendencia del exceso de Te a acumularse preferentemente hacia la superficie libre de las películas.

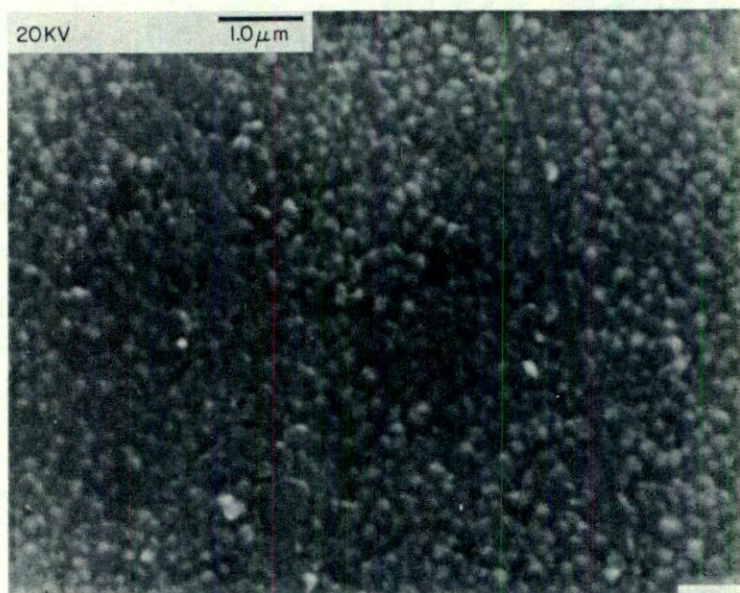


FIGURA 2. Vista al microscopio electrónico de la superficie de una película policristalina de CdTe depositada con una temperatura de sustrato  $T_s = 192^\circ\text{C}$  (muestra  $M_C$ ).

El comportamiento de la resistividad ( $\rho$ ) de las películas como función de la temperatura para todas las muestras estudiadas se muestra en las figuras 7, 8 y 9, en las cuales se grafica  $\ln \rho$  vs.  $1/KT$  para las dos geometrías de medición, donde  $K$  es la constante de Boltzmann. La resistividad de las películas fue calculada de la pendiente de las curvas  $I$  vs.  $V$ , a partir de la relación:  $\rho = AV/DI$ . Para las mediciones sobre la superficie de las películas ( $\rho$  superficial),  $A$  era el producto del espesor de las películas por la distancia entre los



FIGURA 3. Vista típica al microscopio electrónico de la sección transversal de una película policristalina de CdTe. Se aprecia claramente el crecimiento columnar de los gránulos de CdTe en esta fotografía.

contactos eléctricos y  $D$  era la separación entre los contactos. Para las mediciones a través de las películas ( $\rho$  transversal)  $A$  estuvo dada por el área de los contactos depositados sobre la película y  $D$  por



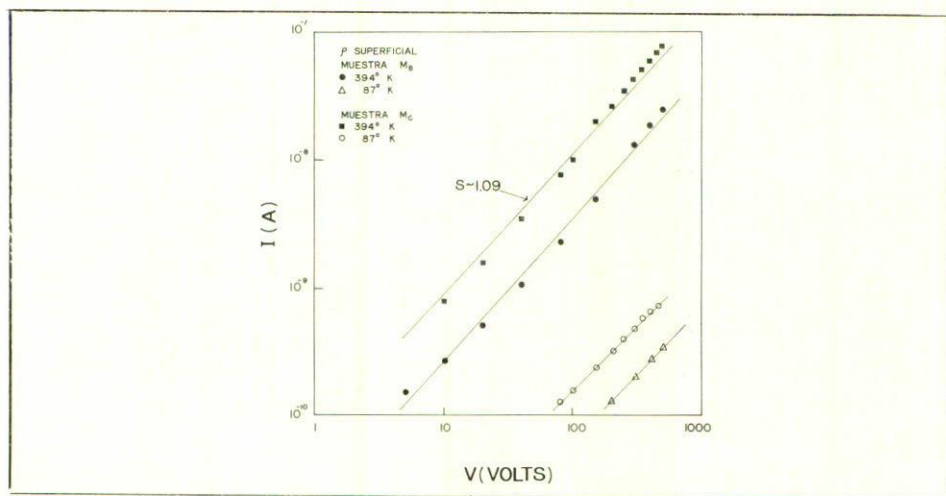


FIGURA 4. Características corriente vs. voltaje graficadas en una escala log-log para las mediciones longitudinales. Se observa la dependencia de la resistividad superficial con la temperatura a que es sometida la muestra.

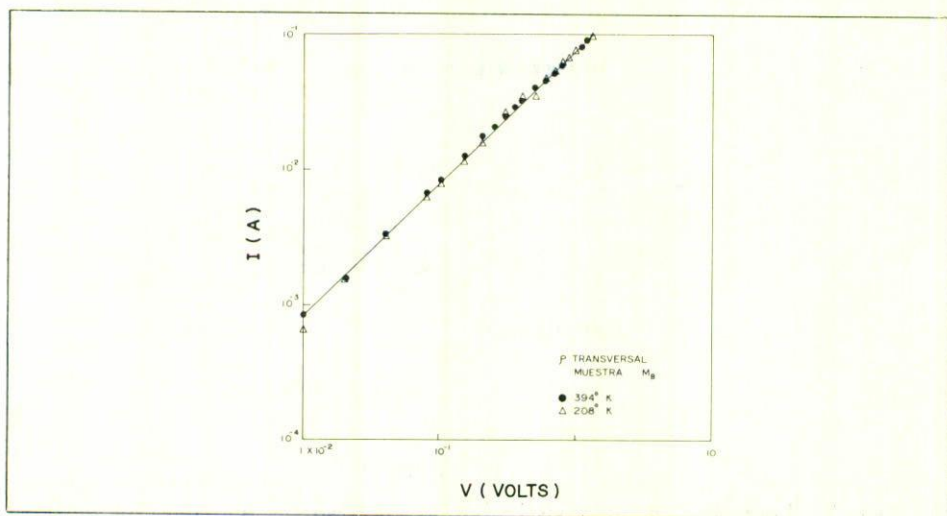


FIGURA 5. Características corriente vs. voltaje graficadas en una escala log-log para las mediciones transversales. Se observa que la temperatura prácticamente no afecta a la resistividad de las películas.

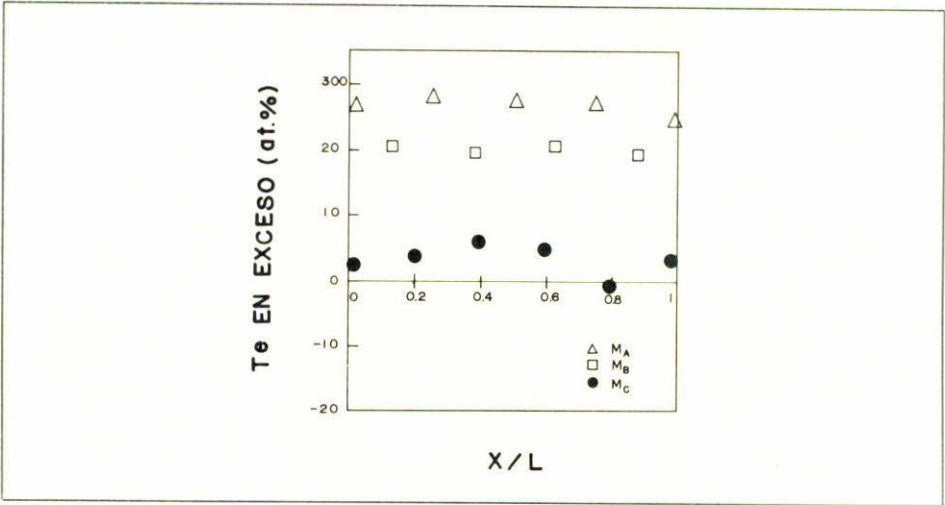


FIGURA 6. Dependencia del exceso de Te en función de la distancia medida desde el sustrato y normalizada al espesor total de las películas para las tres muestras estudiadas.

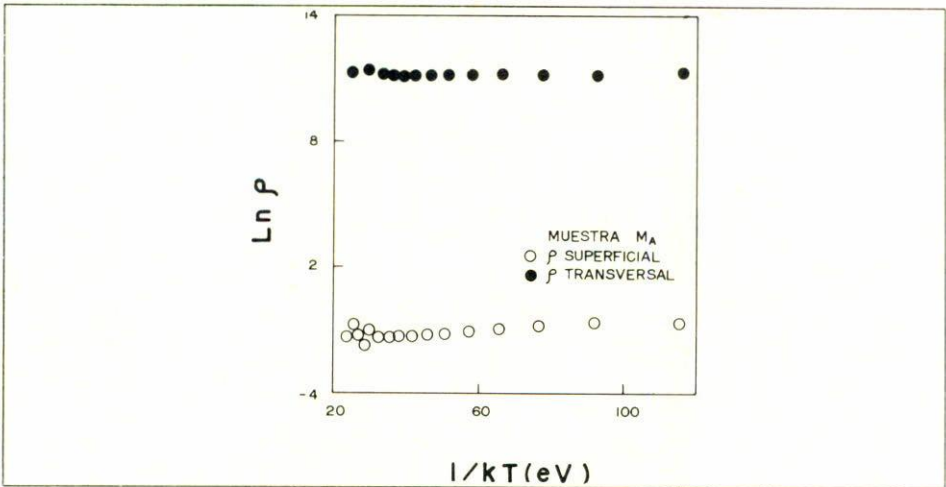


FIGURA 7. Logaritmo de la resistividad vs. inverso de  $KT$  para la muestra  $M_A$ . Prácticamente no existe variación de  $\rho$  con la temperatura. Se observa una diferencia grande entre las magnitudes de  $\rho$  transversal y  $\rho$  superficial.

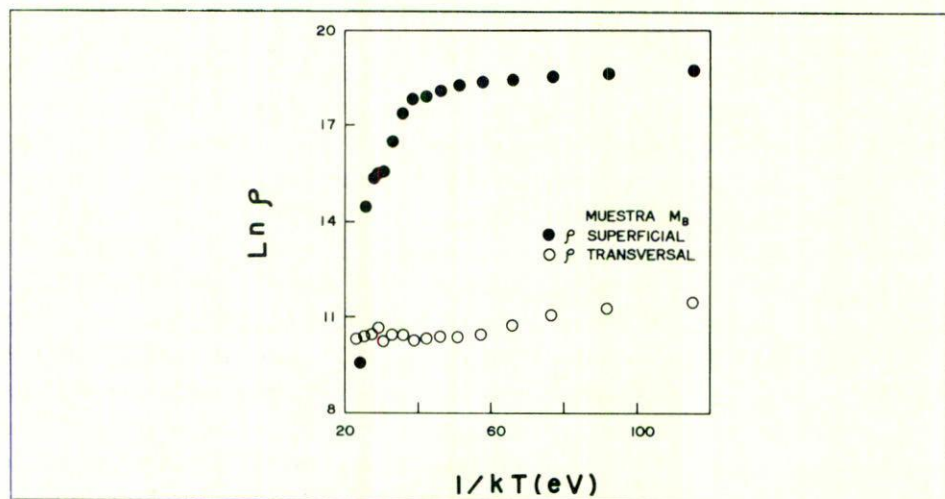


FIGURA 8. Logaritmo de la resistividad *vs.* inverso de  $KT$  para la muestra  $M_B$ . En este caso se tienen diferencias tanto en los valores como en el comportamiento de  $\rho$  transversal y  $\rho$  superficial con la temperatura.

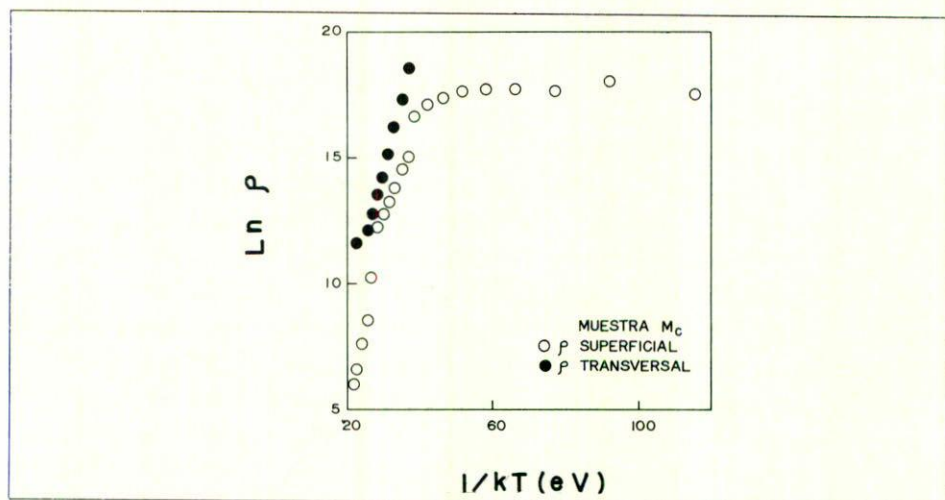


FIGURA 9. Logaritmo de la resistividad *vs.* inverso de  $KT$  para la muestra  $M_C$ . Para esta muestra  $\rho$  transversal y  $\rho$  superficial muestran la misma dependencia con la temperatura, aunque con valores diferentes entre ambas.

el espesor de la misma. En el caso de la muestra  $M_A$  (Fig. 7) no se observó ningún cambio de la resistividad con la temperatura, aún cuando los valores de las resistividades transversal y longitudinal resultaron ser muy diferentes. La muestra  $M_B$  mostró un comportamiento similar para la resistividad transversal; sin embargo, la resistividad superficial varía exponencialmente con valores grandes de temperatura (valores pequeños de  $1/KT$ ) y tiende a saturarse a bajas temperaturas (como se aprecia en la Fig. 8). También en este caso se obtuvieron diferencias grandes entre los valores de ambas resistividades. Finalmente, la muestra  $M_C$  mostró variaciones de los valores de la resistividad con la temperatura similares a los del caso anterior, para ambas geometrías (Fig. 9). Para la resistividad transversal no se observaron, en todos los casos, diferencias entre las mediciones hechas en películas depositadas sobre vidrio con capa conductora ya fuera de óxido de estaño o de oro evaporado.

#### 4. Discusión y conclusiones

Los mecanismos de conducción eléctrica en películas semiconductoras policristalinas ya han sido estudiados teóricamente por diferentes autores [8, 9, 10]. Los modelos que se han desarrollado consideran que se lleva a cabo una emisión termoiónica de portadores a través de las barreras de energía formadas en las fronteras de grano [8]. Cuando se tiene una caída de voltaje a través de las barreras que es pequeña comparada con  $1/KTq$  (es decir, el tamaño de los granos es pequeño) donde  $q$  es la carga electrónica, entonces se predice un comportamiento óhmico de la corriente eléctrica en función del voltaje [8, 9]. Por otra parte, se espera que la resistividad varíe exponencialmente como función de  $1/KT$  con una energía de activación  $E_0$ . En estos modelos [8] se supone que la altura de las barreras de energía son uniformes sobre toda la película. Las características eléctricas de las películas estudiadas presentan un comportamiento óhmico, como se predice teóricamente. Sin embargo, la dependencia de la resistividad de  $1/KT$  no es exponencial. Analicemos lo que ocurre en nuestras películas. Las muestras que contienen una gran

cantidad de exceso de Te (muestra  $M_A$ ) tienen una resistividad casi independiente de la temperatura para ambas geometrías (Fig. 7). Por otra parte, la resistividad de las muestras con cantidades pequeñas de Te en exceso (muestra  $M_C$ ) tienen un comportamiento exponencial para valores pequeños de  $1/KT$  ( $< 40 \text{ eV}^{-1}$ ), pero para valores mayores de  $1/KT$  la resistividad se mantiene casi constante (Fig. 9). En el caso de la muestra  $M_B$ , la cual tiene un contenido intermedio de Te en exceso, la resistividad transversal se mantiene aproximadamente constante con  $1/KT$ , mientras que la resistividad superficial se comporta exponencialmente con valores pequeños de  $1/KT$  y en forma casi constante para valores grandes de  $1/KT$ . Si se efectúa un ajuste lineal de  $\ln \rho$  vs.  $1/KT$  para valores pequeños de  $1/KT$ , se obtiene una energía de activación de 0.73 a 0.51 eV para las resistividades superficial y transversal respectivamente en el caso de la muestra  $M_C$ . Para la muestra  $M_B$  se obtiene una energía de activación de 0.75 eV para la resistividad superficial. En todos los casos la energía de activación toma un valor aproximado al de la mitad de la energía de la banda prohibida de CdTe (1.5 eV). El comportamiento de  $\rho$  en el caso de la muestra  $M_C$  es similar al reportado para Si policristalino dopado por implantación de neutrones [9] con una concentración de P por arriba de  $2 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ . En este caso la desviación del comportamiento exponencial de  $\rho$  con  $1/KT$  estaba asociado con una gran variedad de las alturas de las barreras de las fronteras de grano, lo cual es muy posible que ocurra en nuestro caso. Por otra parte la resistividad de la muestra  $M_A$  no muestra ninguna dependencia con la temperatura, lo cual pudiera deberse a que como esta muestra contiene una gran cantidad de Te en exceso, una cantidad considerable de Te esté segregada en las fronteras de los granos. Este fenómeno pudiera conducirnos a tener un mecanismo de conducción por percolación a través del exceso de Te en las fronteras de grano, para el cual se esperaría una dependencia pequeña de la resistividad con la temperatura como ocurre en nuestro caso. En el caso de la muestra  $M_B$  la asimetría de la dependencia de las resistividades transversal y longitudinal con la temperatura pudiera deberse al hecho de que esta muestra contiene menor cantidad de Te

en exceso que la muestra  $M_A$ . Por consiguiente, la cantidad de Te en las fronteras de grano pudiera no ser lo suficientemente grande para establecer trayectorias de percolación continuas sobre la superficie, debido a la gran cantidad de granos involucrados. Sin embargo, la probabilidad de encontrar dichas trayectorias a través de la película es muy grande. Finalmente, las diferencias entre las magnitudes de las resistividades superficial y transversal observadas para todas las muestras estudiadas pudiera estar asociada al crecimiento en forma de columna de los gránulos de la película de CdTe.

La resolución lateral del análisis químico hecho con microscopio electrónico no fue lo suficientemente buena para determinar qué cantidades de Te en exceso fueron segregadas a las fronteras de grano en las películas. Sin embargo, de acuerdo a las consideraciones hechas anteriormente, es muy probable que para temperaturas de sustrato pequeñas (muestras  $M_A$  y  $M_B$ ) una gran cantidad de Te en exceso se localice en dichas fronteras de grano. Fue posible variar la cantidad de Te en exceso presente en las películas de CdTe cambiando las temperaturas tanto del sustrato como de la pared caliente, de las cuales depende fuertemente como se observa en la figura 3. Así, se obtuvieron concentraciones desde un 30% hasta concentraciones menores del 5% de Te en exceso aumentando las temperaturas  $T_s$  y  $T_p$  desde  $\sim 92$  y  $425^\circ\text{C}$  hasta  $\sim 192$  y  $560^\circ\text{C}$ , respectivamente. El perfil del exceso de Te tiene pequeñas fluctuaciones a través de las películas de CdTe para las muestras estudiadas (Fig. 6), aunque en algunos casos se registraron variaciones grandes del exceso de Te para valores intermedios de  $T_s$  y  $T_p$ .

En resumen, las películas de CdTe depositadas por la técnica de evaporación rápida por paredes calientes (HWFE) crecen en forma policristalina con un exceso de Te libre que depende fuertemente de las temperaturas de sustrato y de la pared caliente. Se obtuvieron películas con variaciones entre el 30 y menores del 5% de Te en exceso, dando por resultado cambios de hasta siete órdenes de magnitud en sus valores de resistividad. Los gránulos de las películas de CdTe crecen en forma columnar originando asimetrías en los valores de la resistividad de las películas cuando es medida a través y

sobre la superficie de las películas. Las características corrientes *vs.* voltaje resultaron ser óhmicas, tal y como lo predicen los modelos teóricos para el caso general de conducción eléctrica en películas policristalinas semiconductoras. Sin embargo, el comportamiento de  $\rho$  *vs.*  $1/KT$  no es exponencial en todo el rango estudiado. Para valores pequeños de  $1/KT$  y bajas concentraciones del exceso de Te fue posible ajustar los datos a un comportamiento exponencial, con una energía de activación del orden de la mitad de la energía de la banda prohibida. Mientras que a concentraciones altas del exceso de Te en la película se observó una dependencia mínima de  $\rho$  con la temperatura. El comportamiento descrito pudiera estar asociado con el grado de segregación del exceso de Te hacia las fronteras de grano.

### Agradecimientos

Los autores desean agradecer las discusiones provechosas que se tuvieron con F. Sánchez Sinencio, O. Zelaya y M. Cárdenas. También desean reconocer el apoyo técnico de C. Argüello, J. García Coronel, A. Buendía, A. Castillo, M.A. Vega, M.E. Pérez de Izarrarás, G. Mata de Alanis y V. Sailer. Este trabajo fue apoyado parcialmente por CONACyT, CONACyT-NSF y CONACyT-OEA.

### Referencias

1. R.H. Bube, A.L. Fahrenbruch, R. Sicclair, T.C. Anthony, C. Fortman, W. Huber, C.T. Lee, T. Thorpe and T. Yamashita, *IEEE Trans. Elect. Dev.*, Vol. ED-31 (1984) 528.
2. M. Barbe, F. Bailly, P. Zincot and G. Cohen-Solal, *16th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. 1982*; Y.S. Tgan and E.A. Pérez-Albuérne, *ibid.* (1982).
3. J.T. Chung, M. Khoshenevisan and T. Magee, *Jap. J. of Appl. Phys.* **22** (1983) 803.
4. J. Saraie, M. Akiyama and T. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys.* **11** (1972) 1758.

5. C. Menezes, C. Fortman and S. Casey, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 708.
6. T.H. Myers, A.W. Waltner and J.F. Schetzina, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 5697.
7. C. Menezes, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 155.
8. L.L. Kazmerski in "Polycrystalline and amorphous thin films and devices" (L.L. Kazmerski, Editor) Chap. 3, Academic Press N.Y. (1980).
9. J.Y.W. Seto, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 5247.
10. C.H. Seager and T.G. Castner, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 3879.