

Formación de fases en películas de CdTe:In

M. ZAPATA-TORRES, R. CASTRO-RODRÍGUEZ, A. ZAPATA-NAVARRO,
J. MUSTRE DE LEÓN, F.J. ESPINOSA Y J.L. PEÑA

*Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida
Apartado postal 73 Cordemex, 97310 Mérida, Yuc., México*

Recibido el 21 de agosto de 1996; aceptado el 15 de noviembre de 1996

RESUMEN. Películas policristalinas de CdTe:In fueron crecidas por la técnica de transporte de vapor en espacio cerrado combinada con evaporación libre. La concentración de In en las muestras aumentó de acuerdo con el incremento de la temperatura de la fuente de In. A medida que la concentración de In aumenta, la concentración de Cd disminuye y la concentración de telurio permanece constante alrededor del 50% at. Esto indica que el In está entrando en sustitución de Cd, formándose una solución sólida del tipo $Cd_xIn_{1-x}Te$. Los patrones de difracción de rayos X mostraron que las películas tuvieron una estructura cristalina, que dependió de la concentración de In en la muestra. En los patrones de difracción no se encontraron picos relacionados con In metálico. Las películas mantuvieron la fase cúbica hasta una concentración de In del 22% at.; mostrando una disminución lineal en el parámetro de red con el aumento de la concentración de In. Para concentraciones entre el 28% at. y el 42% at. se obtuvo una mezcla de fases de la fase cúbica y del compuesto $CdIn_2Te_4$.

ABSTRACT. Polycrystalline CdTe:In films were grown by the closed spaced vapor transport combined with free evaporation technique (CSV-T-FE). The In concentration in the samples grew in accord with the increase of the In source temperature. As the In concentration increased, the Cd concentration decreased. The tellurium concentration was nearly constant at 50 at.%. This is indicative that the In is entering substitutionally for Cd, forming a solid solution of the type $Cd_xIn_{1-x}Te$. X-ray diffraction patterns shown that the films had a crystalline structure that depended on the In concentration on the sample. There were no peaks related with metallic indium. The films were cubic single phase up to an In concentration of 22 at.%, and shown a linear decrease in the lattice parameter as the In concentration grew. For In concentration between 28 at.% and 42 at.% there were a phase mixture of the cubic phase and the compound $CdIn_2Te_4$.

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

1. INTRODUCCIÓN

En películas semiconductoras II-VI, y en particular en CdTe, la impurificación controlada utilizando una técnica sencilla es actualmente un problema de gran interés tecnológico, debido a que es necesaria para poder abaratar los costos de fabricación. Utilizando técnicas sencillas, grupos como Fortman *et al.* [1] y Anthony *et al.* [2] han reportado incorporación de impurificantes en CdTe usando evaporación al vacío con paredes calientes (HWVE) y CSV-T. Así mismo, Suzuki *et al.* [3] han reportado la incorporación de In en películas de CdTe por coevaporación de CdTe y de In metálico. Castro-Rodríguez *et*

al. [4, 5] han demostrado la factibilidad de impurificar al CdTe utilizando la técnica de transporte de vapor en espacio cerrado combinado con evaporación libre (CSV-T-FE por sus siglas en inglés). A pesar de existir una cantidad considerable de trabajos relativos a la impurificación de CdTe, éstos están principalmente orientados hacia las características eléctricas y ópticas del material; poco se ha realizado en lo referente a la caracterización estructural. Entre los trabajos que se tiene conocimiento están los de Hayashi *et al.* [6] y Suzuki *et al.* [3], en los cuales se proponen modelos cristalinos para la incorporación de In y Cd en el CdTe, respectivamente, en películas crecidas por coevaporación de CdTe y el material impurificante (In o Cd).

En este trabajo se crecieron películas de CdTe:In en sustratos de vidrio utilizando la técnica CSV-T-FE [4]. Nuestra aportación es el estudio de la influencia de la cantidad de In en la estequiometría, estructura cristalina y parámetro de red.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

El sistema experimental utilizado en la preparación de las películas ha sido publicado recientemente [4]. En la preparación de las muestras 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. 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 825°C en intervalos de 25°C. Además se creció una muestra de CdTe intrínseco. El control de la impurificación fue función sólo de la temperatura de la fuente del In. El material utilizado en los crecimientos fueron: indio metálico (99.999% at.) y CdTe (99.99% at.), ambos marca Balzers. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio Corning (portaobjetos). Análisis de espectroscopía de electrones Auger (AES) fueron realizados en un sistema ESCA-SAM Perkin-Elmer PHI-560. Un difractómetro marca Siemens modelo D5000 fue utilizado para obtener las mediciones de difracción de rayos X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las películas que se obtuvieron fueron policristalinas, con espesor uniforme y una fuerte adherencia al sustrato. El color de las muestras varió con la concentración de In que contenían las muestras, del color gris oscuro característico del CdTe hasta un color metálico cuando la concentración de In era bastante alta (cerca del 50% at.). La concentración de In en las muestras aumentó de acuerdo con el incremento de la temperatura de la fuente de In. Las concentraciones de In obtenidas se incrementaron desde 0% at. hasta 63% at. En la Fig. 1 podemos observar cómo al aumentar la concentración de In, la concentración de Cd disminuye y la concentración del telurio permanece constante alrededor del 50% at. Este comportamiento nos indica que el In está entrando en sustitución del Cd, formándose una solución sólida del tipo $Cd_xIn_{1-x}Te$. En esta figura, la muestra cero corresponde al CdTe intrínseco; y las muestras 1 al 14 son las obtenidas al ir variando la temperatura del In de 500°C a 825°C, en el mismo orden.

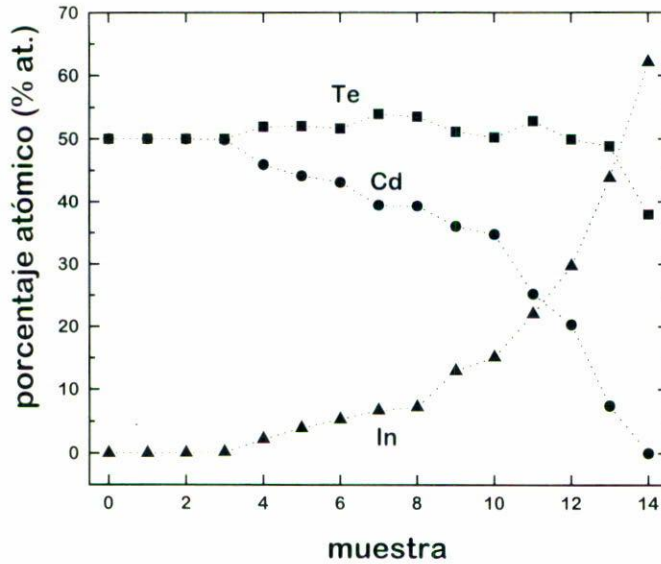


FIGURA 1. Variación de las concentraciones de Cd, Te e In en las muestras.

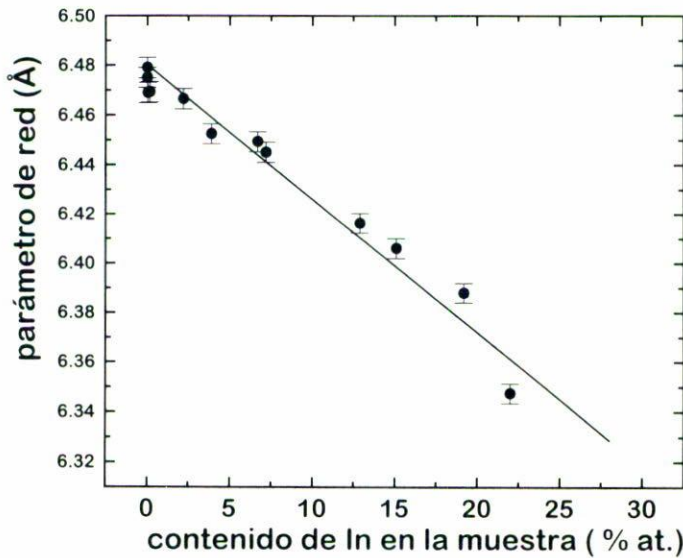


FIGURA 2. Variación del parámetro de red con la concentración de In.

Los patrones de difracción de rayos X de las películas de CdTe:In mostraron que éstas fueron policristalinas y con una estructura cristalina que dependen de la concentración de In en la muestra. En los patrones no se encontraron picos relacionados con In metálico. Las películas mantuvieron la fase cúbica hasta una concentración de In del 22% at. Las muestras con concentraciones de 28% at. y de 42% at. tuvieron una mezcla de fases de la fase cúbica y del compuesto CdIn_2Te_4 . La muestra con una concentración del 65% at. tuvo un espectro de difracción con una sola fase que corresponde al compuesto InTe.

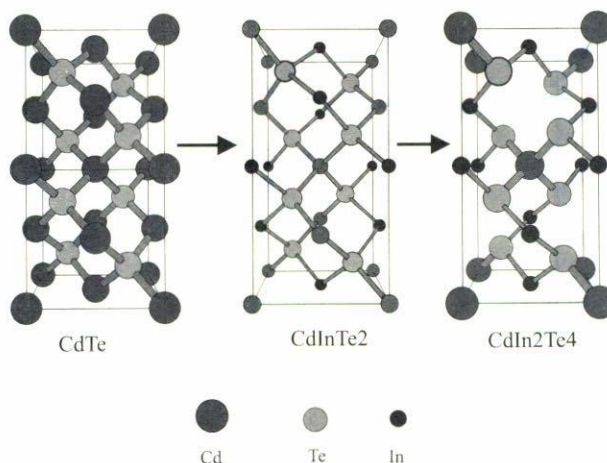


FIGURA 3. Celdas cristalográficas de los compuestos formados en las muestras.

En la Fig. 2 se puede observar cómo varía el parámetro de red con la concentración de In para las muestras que conservaron la estructura cúbica. Éste fue calculado a partir de los patrones de difracción utilizando el programa LSUCRI [7]. Los círculos rellenos son los puntos experimentales obtenidos. Podemos ver que el parámetro de red va disminuyendo con el aumento de la concentración de In. Esta disminución del parámetro de red podría ser efecto de que el In tiene un radio iónico (0.81 Å) menor que el radio iónico de Cd (0.97 Å), con lo cual al substituir el In por el Cd en la red cristalina, éste está ocasionando un acortamiento en la distancia entre los átomos, con la consecuente distorsión de la red.

A la muestra de mayor concentración de In (22% at.) que mantuvo la estructura cúbica se le hizo un refinamiento del parámetro de red utilizando el método de Rietveld [8]. Para el refinamiento se consideró el grupo espacial ($F\bar{4}3M$), que es el mismo que el del CdTe; considerando la red cristalina con tres tipos de átomos, Cd, Te e In; y se utilizó como parámetro de red inicial 6.480 Å, el cual corresponde al CdTe intrínseco. Los resultados proponen, debido a la estequiometría de la muestra (Cd 25% at., In 25% at. y Te 50% at.), un compuesto $CdInTe_2$; en este compuesto el In sería divalente, trabajando con las valencias +3 y +1 en la misma proporción y de la misma manera que en el compuesto InTe [9].

En la Fig. 3 presentamos una propuesta de cómo va evolucionando la estructura cristalográfica a medida que se va incrementando la concentración de In en la muestra. Primero tenemos la estructura del CdTe, luego, a medida que se va incorporando el In en la estructura cristalina, éste lo hace en los lugares del Cd, hasta llegar a formar el compuesto $CdInTe_2$ (para una concentración de In del 25% at.). Si se va incrementando aún más la cantidad de In se empiezan a formar fases del compuesto $CdIn_2Te_4$.

En las Figs. 4a y 4b presentamos la celda unitaria y una simulación por computadora del espectro de difracción para los compuestos CdTe, $CdInTe_2$ (propuesto en este trabajo). Comparando las Figs. 4a y 4b observamos que la incorporación del In en el CdTe ocasiona una disminución del parámetro de red, tal como se obtuvo experimentalmente. En la Fig. 4c se presenta el modelo propuesto anteriormente por Hayashi *et al.* [6] donde

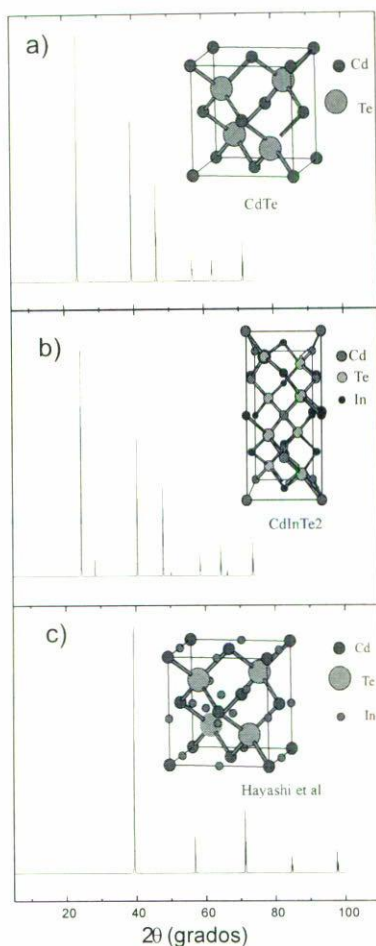


FIGURA 4. Celda unitaria y espectro de difracción simulado por computadora para el: (a) CdTe, (b) CdInTe₂ y (c) modelo propuesto por Hayashi.

el In entra no sustitucionalmente sino intersticialmente; en ésta, vemos que los picos se mueven a ángulos bastante mayores. De aquí vemos que los resultados de Hayashi están en desacuerdo con los nuestros.

En la Fig. 5 presentamos una comparación, para la muestra con mayor concentración de In que conservó la fase cúbica (22% at.), entre los datos experimentales y el espectro simulado después del refinamiento del parámetro de red. Las cruces son los datos experimentales y la línea continua el espectro simulado. En esta figura podemos ver que nuestro modelo ajusta en forma muy buena a los resultados experimentales.

4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos para las películas de CdTe:In depositadas utilizando la técnica CSVT-FE, se puede concluir que el In se incorpora en la estructura cristalina del CdTe

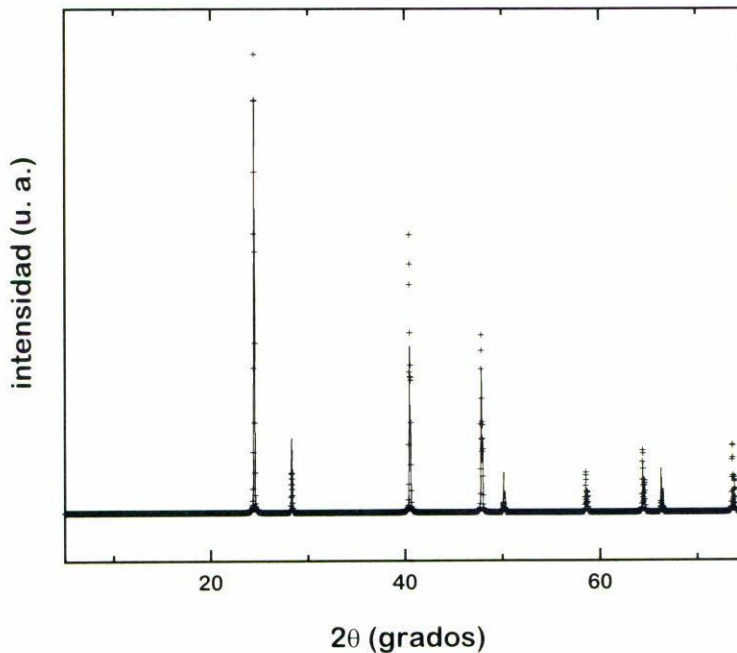


FIGURA 5. Comparación entre los datos experimentales (+) y el espectro simulado (—) después del refinamiento del parámetro de red.

sustituyendo al Cd, formándose una solución sólida del tipo $\text{Cd}_x\text{In}_{1-x}\text{Te}$; el límite de la solubilidad del In en el CdTe es con una concentración mayor que el 22% at., pero menor que el 28% at.; la estructura cristalina dependió de la concentración de In en la muestra. Las películas mantuvieron la fase cúbica hasta una concentración de In del 22% at. Para concentraciones del 28% at. y del 42% at. se tuvo una mezcla de fases de la fase cúbica y del compuesto CdIn_2Te_4 ; para las muestras que conservaron la estructura cúbica, el parámetro de red va disminuyendo con el aumento de la concentración de In en forma lineal.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Wilian Cahuich, Oswaldo Gómez y Roberto Sánchez por su asistencia técnica; Pascual Bartolo por las mediciones AES. Este trabajo fue financiado por CONACyT bajo el proyecto 2367P-E9509.

REFERENCIAS

1. C.M. Fortmann, A.L. Fahrenbruch, and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 2038.
2. T.C. Anthony, A.L. Fahrenbruch, M.G. Peters, and R.H. Bube, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 400.
3. K. Suzuki, Y. Ema, and T. Hayashi, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 4215.

4. R. Castro-Rodríguez, C. Rodríguez-Castellanos, M. Zapata-Torres, A. Zapata-Navarro, J. Mustre de León, A.I. Oliva, and J.L. Peña, *Rev. Mex. Fís.* **41** (1995) 396.
5. R. Castro-Rodríguez, M. Zapata-Torres, A. Zapata-Navarro, A.I. Oliva, and J.L. Peña, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 184.
6. T. Hayashi, T. Suzuki, and Y. Ema, *Japan J. Appl. Phys.* **27** (1988) 1626.
7. R. Garvey, *Powder Diffraction* **1** (1986) 114.
8. R.A. Young, *The Rietveld Method*, (Oxford University Press Inc., New York, 1993).
9. J.H. Hogg and H.H. Sutherland, *Acta Cryst.* **B32** (1976) 2689.