

Crecimiento de películas de CdTe:Al

M. González-Alcudia y M. Zapata-Torres
CICATA-IPN, Altamira,

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

M. Meléndez-Lira

Departamento de Física, CINVESTAV-IPN,
Apartado Postados 14-740, 07000 México, D.F.

J.L. Peña

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

Recibido el 1 de agosto de 2005; aceptado el 23 de noviembre de 2005

Se crecieron películas del compuesto ternario CdTe:Al utilizando la técnica transporte de vapor en espacio reducido combinado con evaporación libre (CSVT-FE, por su siglas en inglés). La evaporación del aluminio (Al) se realizó a partir de dos tipos de fuente; una construida de grafito y la otra de tantalio. Las películas fueron crecidas sobre sustratos de vidrio Corning. Con el objetivo de lograr diferentes concentraciones de aluminio se varió la temperatura de la fuente del Al, manteniendo fijas las temperaturas de la fuente de CdTe y la del sustrato. Las películas fueron caracterizadas utilizando difracción de rayos-X, análisis por dispersión de energía de rayos-X (EDAX, por su siglas en inglés) y transmisión óptica. Los resultados mostraron que en las películas crecidas con la fuente de grafito para la evaporación del Al, éste no se incorporó en la matriz, al menos al nivel de sensibilidad de la técnica de cuantificación de EDAX; se mantuvo siempre la misma estructura cristalográfica y el ancho de energía prohibida del CdTe. En las muestras crecidas con fuente de tantalio sí se logró incorporar el Al. Los patrones de difracción de rayos-X mostraron que las películas exhibieron un tipo de estructura cristalina dependiente de la concentración de aluminio. Las películas mantuvieron la fase cúbica hasta una concentración de Al del 2.16 % at; para 19.65 % at de Al se obtuvo una combinación de fases; para concentraciones mayores a 21 % at las películas fueron amorfas. Se estudiaron las muestras que mantuvieron una estructura cúbica, encontrándose que el parámetro de red va disminuyendo y el ancho de banda de energía prohibida aumenta conforme se incrementa la concentración de Al.

Descriptores: Películas de CdTe:Al; estructura cristalina.

CdTe:Al films were grown by the close space vapor transport technique combined with free evaporation (CSVT-FE). The Aluminum (Al) evaporation was made by two kinds of sources: one made of graphite and the other of tantalum. The films were deposited on glass substrates. The Al source temperature was varied maintaining the CdTe source temperature fixed as well as the substrate temperature. The films were characterized by x-ray energy dispersive analysis (EDAX), x ray diffraction and optical transmission. The results showed for the films grown with the graphite source for Al evaporation, the Al did not incorporate in the CdTe matrix, at least to the level of EDAX sensitivity; they maintained the same crystal structure and band gap. For the samples grown with the tantalum source, we were able to incorporate the Al. The x ray diffraction patterns show that the films have a crystal structure that depends on Al concentration. They were cubic up to 2.16 at. % Al concentration; for 19.65 at. % we found a mixed phase; for Al concentration higher than 21 at. % the films were amorphous. For samples with cubic structure it was found that the lattice parameter decreases and the band gap increases with Al concentration.

Keywords: CdTe:Al films; crystal structure.

PACS: 73.61.Ga; 78.40.Fy, 61.66.Dk

1. Introducción

La producción de nuevos materiales semiconductores es un tema de gran relevancia para el desarrollo tecnológico. Una familia de compuestos semiconductores que ha sido poco estudiada es la de los compuestos semiconductores con vacancias ordenadas generalmente descritos como $A_{II}B_{III}C_{VI}D_4$, los cuales, en una aproximación simplista, podríamos considerarlos como una variación de los compuestos II-VI [1]. Entre las características útiles que presentan estos materiales está su resistencia a grandes dosis de radiación y, por tanto, con un gran potencial para la fabricación de dispositivos electrónicos que se emplearían en reactores nucleares [2]. Dentro de las aplicaciones exploradas hasta ahora podemos citar las

siguientes: óptica no-lineal [3], fotovoltaicos [4] y semiconductores magnéticos diluidos [5]. La existencia de los compuestos Al_2Te_3 y $CdAl_2Te_4$ nos ha impulsado a tratar de sintetizar un compuesto semiconductor a partir de CdTe y Al. En un trabajo previo [6], se crecieron películas delgadas de estos materiales mediante la técnica de co-erosión catódica por radiofrecuencia. Los resultados muestran que, para ciertas condiciones, el aluminio se incorporó sustitucionalmente pero, para otras, se encontró al aluminio segregado. Así mismo, se obtuvo un compuesto semiconductor cuyo borde prohibido de absorción se mueve hacia energías mayores que el del CdTe en función del contenido de aluminio.

La técnica de transporte de vapor en espacio reducido combinada con evaporación libre (CSVT-FE, por sus siglas

en inglés) ha sido utilizada para la impurificación de películas semiconductoras. También es un método conveniente para el crecimiento de materiales ternarios debido a que es posible controlar las temperaturas de diferentes compuestos separadamente [7]. Es una técnica simple ya que puede operarse a presión atmosférica bajo un gas inerte; y las películas obtenidas son compactas.

En este trabajo reportamos el crecimiento de películas de CdTe:Al utilizando la técnica CSVT-FE, usando como parámetros de crecimiento las temperaturas de las fuentes de los materiales coevaporados. Se utilizaron dos fuentes de evaporación para el aluminio, una de grafito y otra de tantalio. Los resultados muestran que la estructura cristalográfica y el ancho de la banda de energía prohibida están en función del contenido de Al incorporado a la matriz de CdTe.

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. Los materiales utilizados para la elaboración de las películas fueron polvos de CdTe 99.99% at y de Al 99.99% at de la marca CERAC. Como sustrato fue utilizado vidrio Corning. Para el crecimiento de las películas se utilizaron dos sistemas experimentales, en los cuales para evaporar el Al se usaron: a) una fuente de grafito y b) una fuente de tantalio. Con el objetivo de obtener diferentes concentraciones de Al, en ambas series se varió la temperatura de la fuente de aluminio en el intervalo de temperaturas de 600 a 1350°C en pasos de 50°C. La temperatura del sustrato se mantuvo fija en 300°C y la temperatura de la fuente de evaporación del CdTe en 650°C. El tiempo de crecimiento fue de 10 minutos. Las mediciones de difracción de rayos-X fueron realizadas en un difractor Siemens D5000 con ánodo de cobre, donde las condiciones de medición fueron: 40 KV, 35 mA, paso de 0.02° y una velocidad de $2^\circ/\text{min}$. Las concentraciones elementales fueron determinadas utilizando análisis por dispersión de energía de rayos-X (EDAX, por sus siglas en inglés) utilizando un voltaje de 10 kV, un tiempo de medición de 180 segundos y 4 iteraciones por medición. Las mediciones de transmisión óptica fueron realizadas en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer modelo Lambda 40 ultravioleta -visible.

3. Resultados y discusión

3.1. Con fuente de grafito para el aluminio

Las películas resultaron de color gris oscuro y firmemente adheridas a la superficie del sustrato. Los valores de concentración atómica, para todas las muestras obtenidas, tuvieron valores cercanos a la estequiometría del CdTe. No se encontró evidencia de la presencia de Al. El análisis de los espectros de difracción de rayos-X, mostró que todas las películas

fueron policristalinas, manteniéndose la misma estructura cúbica y parámetro de red de 6.481 Å. Los valores encontrados de energía de la banda prohibida para todas las películas estuvieron en el intervalo de $E_g = 1.49 \pm 0.1$. Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados para el CdTe en la literatura. A partir de lo anterior podemos decir que el grafito no es útil para la evaporación del aluminio, razón por la cual no es apropiado para la coevaporación que se pretendía realizar.

Con fuente de tantalio para el aluminio

Las películas obtenidas fueron de color gris oscuro a gris metálico, el color estuvo en función de la concentración de aluminio presente. En general, las películas fueron homogéneas y firmemente adheridas a la superficie del sustrato. La composición de las muestras fue calculada a partir de las mediciones de EDAX, utilizando, para cuantificar, la siguiente expresión:

$$W \% = Z * A * F * I_{\text{medida}} / I_{\text{estándar}},$$

donde Z, A y F son los parámetros de la matriz de corrección, describiendo los efectos del número atómico, de la absorción y de la fluorescencia, respectivamente. I_{medida} es la intensidad medida en la muestra e $I_{\text{estándar}}$ es la intensidad del estándar. En nuestro caso, como carecemos de los patrones experimentales, se utilizó la cuantificación con la intensidad del estándar calculado. Los valores ZAF utilizados en la cuantificación son los proporcionados por el equipo de medición.

TABLA I. Concentraciones elementales de las muestras obtenidas por EDAX.

Muestra		Porcentaje atómico		
		Aluminio	Cadmio	Telurio
M0	600°C	0.00	50.98 ± 0.86	49.01 ± 0.86
M1	650°C	0.21 ± 0.11	48.24 ± 1.12	51.55 ± 1.15
M2	700°C	0.30 ± 0.15	48.61 ± 1.20	51.09 ± 1.18
M3	750°C	0.56 ± 0.18	49.29 ± 1.79	50.16 ± 1.46
M4	800°C	0.64 ± 0.21	49.30 ± 1.54	50.06 ± 1.43
M5	850°C	0.79 ± 0.31	48.78 ± 1.84	50.43 ± 1.73
M6	900°C	0.84 ± 0.27	48.70 ± 1.53	50.47 ± 1.47
M7	950°C	1.00 ± 0.26	48.17 ± 1.38	50.83 ± 1.24
M8	1000°C	1.29 ± 0.31	49.36 ± 2.27	49.66 ± 2.13
M9	1050°C	1.89 ± 0.41	48.02 ± 2.15	50.09 ± 1.94
M10	1100°C	2.16 ± 0.36	48.59 ± 2.01	49.25 ± 1.79
M11	1150°C	19.65 ± 1.14	38.26 ± 1.84	42.09 ± 2.01
M12	1200°C	21.47 ± 1.54	4.79 ± 0.79	67.67 ± 2.56
M13	1250°C	41.13 ± 2.01	16.11 ± 1.68	42.76 ± 2.17
M14	1300°C	42.62 ± 2.46	6.92 ± 1.23	50.46 ± 2.25
M15	1350°C	52.40 ± 2.15	2.12 ± 0.36	45.48 ± 2.15

TABLA II. Datos utilizados en la simulación de los espectros de difracción de rayos-x del CdTe con estructura (a) cúbica; (b) hexagonal.

(a)					
Grupo especial: F -43M					
Parámetro de red: 6.481 Å					
Átomo	Wyckhoff	x	y	z	Factor de ocupación
Cd	4a	0	0	0	1
Te	4b	0.25	0.25	0.25	1

(b)					
Grupo especial: P63MC					
Parámetro de red: a= b= 4.58 Å; c= 7.50 Å					
Átomo	Wyckhoff	x	y	z	Factor de ocupación
Cd	2b	0.3333	0.6667	0	1
Te	2b	0.3333	0.666	0.375	1

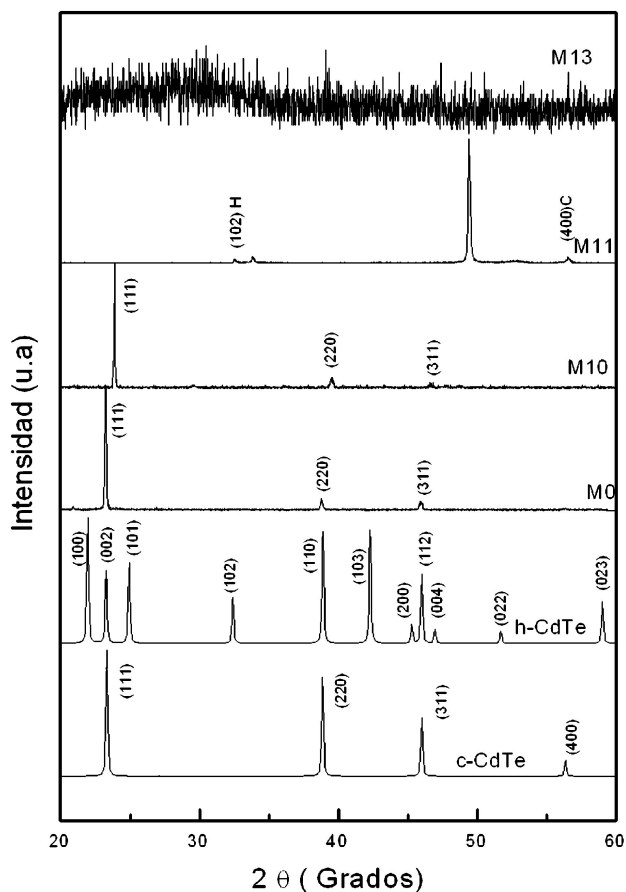


FIGURA 1. Espectros de difracción de rayos-x de: CdTe con estructura cúbica simulado (c-CdTe), CdTe con estructura hexagonal simulado(h-CdTe), muestra M0, muestra M10, muestra M11 y muestra M13.

En la Tabla I se presentan los resultados de la cuantificación de los elementos presentes en las muestras. El error reportado se determinó tomando en cuenta la dispersión es-

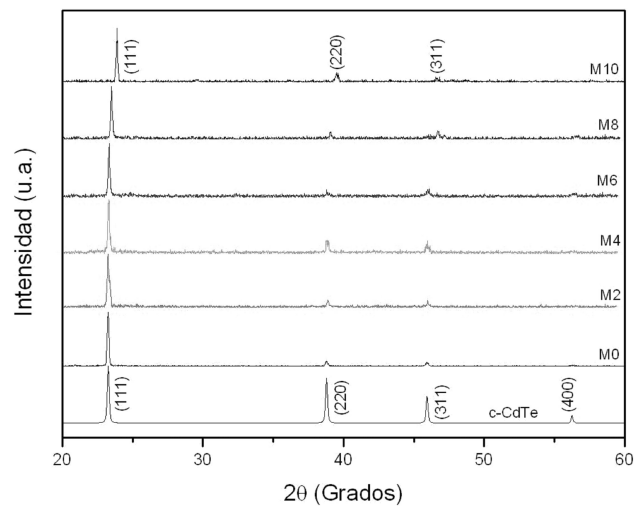


FIGURA 2. Espectros de difracción de rayos-x de las muestras M0, M2, M4, M6, M8, M10 y el espectro simulado del CdTe cúbico (c-CdTe).

tadística de los tres puntos medidos. En esta tabla se observa que el porcentaje atómico de aluminio va en aumento en función del incremento de la temperatura de la fuente de aluminio. Aunque los resultados de la concentración de Al de las muestras M0 a M7 están en el límite de la detección de la técnica, se utilizaron como puntos comparativos.

Con el fin de comparar con espectros de difracción de rayos-X teóricos los obtenidos en las mediciones de las muestras, se simuló los espectros del CdTe con estructuras cúbica y hexagonal, utilizando el programa Poudrix [8] a partir de los datos contenidos en la Tabla II.

En la Fig. 1 se presentan los espectros de difracción simulados del CdTe con estructura cúbica y hexagonal, así como de las muestras M0, M10, M11 y M13. Para la indexación de estos patrones de difracción se utilizaron los patrones de difracción de polvos (JCPDF por sus siglas en inglés) 150770 y 190193, los cuales corresponden al CdTe con estructura cúbica y hexagonal, respectivamente. Los espectros de difracción de las muestras M0 y M10 presentan picos de difracción característicos de una estructura cúbica, se nota un ligero corrimiento de la posición de los picos correspondientes a los planos (111), (200) y (311) lo cual es indicativo de una disminución del parámetro de red de la celda unitaria. El espectro de difracción de la muestra M11 muestra un par de picos los cuales se podrían asociar estructuras cúbica y hexagonal, así como un par de picos no identificados. La muestra M13 presentó un espectro de difracción característico de una estructura amorfa. Los resultados de la caracterización por difracción de rayos-x mostraron que las películas exhiben una estructura cristalina dependiente de la concentración del Al. En los patrones no se encontraron picos relacionados con Al segregado.

En la Fig. 2 presentamos los espectros de difracción para las películas M0, M2, M4, M6, M8 y M10, así como el espectro simulado del CdTe con estructura cúbica. Como podemos observar todas las muestras mantuvieron la estructura cúbica,

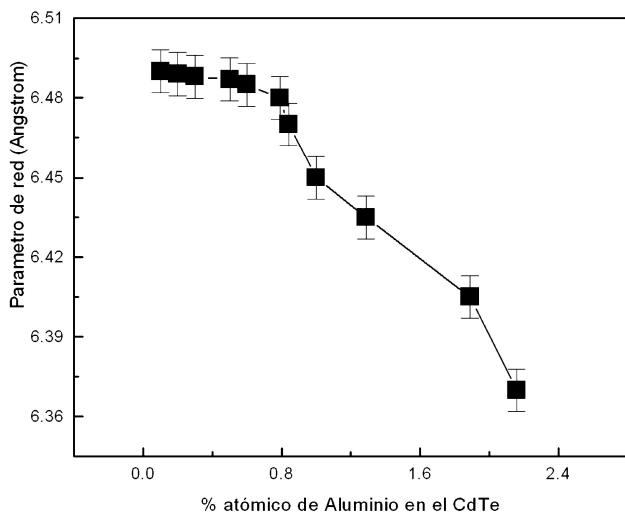


FIGURA 3. Variación del parámetro de red con respecto a la concentración de Al.

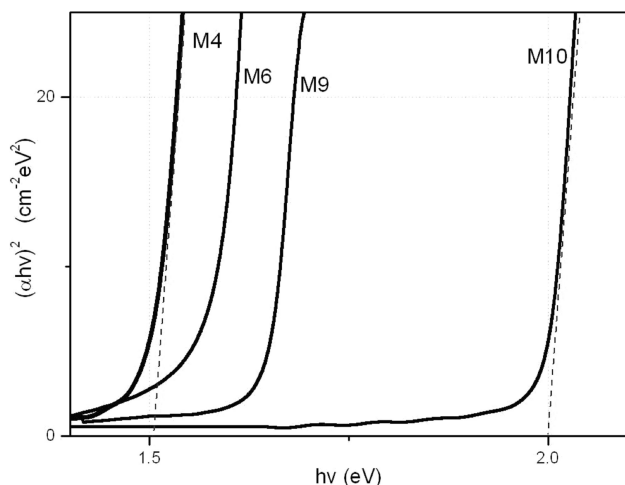


FIGURA 4. Coeficiente de absorción óptica contra energía del fotón para las muestras M4, M6, M9 y M10.

teniendo una orientación preferencial del plano (111). El pico correspondiente a este plano se va desplazando a ángulos mayores, siendo esto indicativo de una variación del parámetro de red. Para determinar la posición de los picos (en cada uno de los difractogramas) se ajustó cada uno de ellos a una función Pseudo-Voight. Utilizando la posición del pico (111) se calculó el parámetro de red, el cual se va a utilizar como dato de inicial en su refinamiento, de tal manera que se obtenga nuevos valores en los cuales la dispersión entre los picos experimentales y calculados sean menores. En nuestro caso, el parámetro de red fue refinado utilizando el programa Celref [9].

En la Fig. 3 presentamos la variación del parámetro de red contra la concentración de aluminio. Los resultados muestran una disminución del parámetro de red que va de 6.48 a 6.37

Å. El comportamiento de los resultados podría ser ocasionado porque el radio del ion del Al^{+3} (0.39 Å) es más pequeño que el del Cd^{+2} (0.78 Å) y en el momento de la inserción causa una disminución en la longitud del enlace. Esto es, la longitud del enlace Cd-Te (2.806 Å) cambia por el del enlace Al-Te (2.664 Å) [10], generando esto último un aumento en la distorsión de la celda. Esta distorsión causa una relajación del volumen del cubo y es responsable de la disminución en la constante de red.

El valor de la energía de la banda prohibida se determinó utilizando la relación $\alpha = A (h\nu - E_g)^{1/2}$, donde α es el coeficiente de absorción del material, A es la constante de proporcionalidad, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón incidente y E_g es la energía de la banda prohibida. A los espectros de transmisión se le hace la conversión a energía y graficamos $(\alpha h\nu)^2$ vs $E (h\nu)$ de la región lineal se ajustó una recta, donde la intersección con el eje x (energía) nos proporciona el valor de la energía de banda prohibida para cada película [11]. La Fig. 4 muestra la gráfica del coeficiente de absorción óptica contra energía para las muestras M4, M6, M9 y M10. En ellos se observa claramente un corrimiento hacia altas energías del borde de absorción a medida que aumenta la concentración de aluminio. La incorporación de Al en las películas tiene como efecto el aumentar la brecha de energía desde un valor de 1.5 eV hasta un valor de aproximadamente 2.06 eV para el caso de un porcentaje atómico de 2.16 % de aluminio. Este aumento no es lineal y muestra un mayor incremento al incorporar aluminio a concentraciones aproximadamente del 2 %. Esta tendencia del incremento del ancho de la banda de energía prohibida de las películas de CdTe:Al con el aumento del contenido de Al concuerda con lo esperado de acuerdo con los resultados obtenidos por Ursaki *et al.* [12] y Xiaoshu [13], los cuales determinaron un aumento en la banda de energía prohibida para el $CdAl_2Te_4$ (2.53 eV) con respecto al CdTe (1.5 eV).

4. Conclusiones

Se crecieron películas semiconductoras de CdTe:Al, sobre substratos de vidrio Corning utilizando la técnica CSVT-FE a partir de la coevaporación de CdTe y Al. La estructura cristalográfica depende de la concentración de Al en la matriz de CdTe. Se analizaron las muestras que mantuvieron la estructura cúbica. Se encontró que la introducción de Al ocasiona una disminución del parámetro de red. El ancho de banda prohibida aumenta con la concentración del Al.

Agradecimientos

Agradecemos a Marcela Guerrero y Javier Zapata por su asistencia técnica. Este proyecto fue financiado por CGPI-IPN y CONACYT, bajo los proyectos 20040379 y 38444E.

1. V.M. Koshkin y Y.N. Dmitriev, *Chemistry Reviews* **19** (1994) 1.
2. I.N. Volovichev, Y.G. Gurevich y V.M. Koskhin, *Microelectronics Journal* **29** (1999) 535.
3. A.L. Gentile, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **10** (1985) 241.
4. A. Zunger, A. Wagner y P.M. Petroff, *J. of Electronic Materials* **22** (1993) 3.
5. M.C. Moron y S. Hull, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 220402.
6. M. Meléndez-Lira, M. Zapata-Torres, S. Jiménez-Sandoval y M. Fuentes-Cabrera. 50th International Symposium: Vacuum, Thin Films, Surfaces/Interfaces, and Processing. (2003).
7. M. Zapata-Torres, R. Castro-Rodríguez, M. Meléndez-Lira, S. Jiménez-Sandoval, A. Zapata-Navarro y J.L. Peña, *Thin Solid Films* **358** (2000) 12.
8. Jean Laugier y Bernard Bochu, POUDRIX Powder diffraction diagram simulation program for standard X ray source, synchrotron radiation or neutrons. Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG)
9. Jean Laugier y Bernard Bochu, CELREF Unit-Cell refinement software on a multiphase system. Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG)
10. Inorganic Crystal Structure Database, 2004 copyright by Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany.
11. J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover Publ. Inc. New York, 1971).
12. V.V. Ursaki y I.I. Burlakov, *Phys. Rev. B* **59** (1991) 257.
13. J. Xiaoshu y W.L.R Lambrecht, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 35201.