



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

POSGRADO EN FÍSICA APLICADA

TESIS PROFESIONAL

**“CRECIMIENTO Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
DE PELÍCULAS DELGADAS DEL NUEVO SISTEMA
SEMICONDUCTOR CuCdTeO ”**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS
(FÍSICA APLICADA)**

PRESENTA:

JULIÁN JAVIER CARMONA RODRÍGUEZ

DIRECTORES DE TESIS

**Dr. Sergio Jiménez Sandoval
Dr. Rosendo Lozada Morales**

PUEBLA, PUE.

Agosto 2007

Crecimiento y estudio de las propiedades de películas delgadas del
nuevo sistema semiconductor $CuCdTeO$.

Julián Javier Carmona Rodríguez

Tesis presentada como requerimiento para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

2007

Asesores:

Dr. Sergio Jiménez Sandoval

Dr. Rosendo Lozada Morales

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Resumen

Crecimiento y estudio de las propiedades de películas delgadas del nuevo sistema semiconductor $CuCdTeO$.

por Julián Javier Carmona Rodríguez

Asesores:

Dr. Sergio Jiménez Sandoval
CINVESTAV, unidad Querétaro

Dr. Rosendo Lozada Morales
FCFM, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Se obtuvieron películas de CdTe a temperatura ambiente y 400 °C. Las muestras crecidas a 400 °C presentan una mejor estructura cristalina respecto a las depositadas a temperatura ambiente. Esto último se ve reflejado en los espectros de absorción óptica, en donde las regiones de absorción de niveles creados por los defectos de estructurales son más evidentes en la muestra obtenida a temperatura ambiente.

Los difractogramas de la serie crecida incorporando oxígeno durante el crecimiento muestran que las películas resultaron ser policristalinas y que a bajas concentraciones de oxígeno se presenta una mezcla de fases cúbica (C) y hexagonal (H). El pico principal en $2\theta \sim 23.7^\circ$ corresponde a una estructura tipo $CdTe$ y es asociado a la difracción de los planos $111C/002H$. Este pico se encuentra presente en la mayoría de las muestras, a excepción de la muestra crecida con flujo de 11 sccm de oxígeno, en la cual se observa un pico en $2\theta \sim 29.04^\circ$ originado por la difracción de los planos correspondientes al $CdTeO_3$. Esto concuerda con los resultados obtenidos por espectroscopia Raman, en donde el modo $LO \sim 166 \text{ cm}^{-1}$, característico del $CdTe$, desaparece por completo en esta muestra observándose la aparición de una banda muy ancha en el intervalo $\sim 450 - 750 \text{ cm}^{-1}$, la cual ha sido asociada a las vibraciones de enlaces tipo $Te-O$. Por espectroscopia UV-Vis calculamos el ancho de banda

prohibida de esta serie, los cuales variaron de 1.53 a 3.36 eV.

Para el análisis del sistema $CuCdTeO$ se elaboraron 3 series de muestras empleando flujos de oxígeno de 11, 13, 15 y 17 *sccm*. Los difractogramas muestran que las películas obtenidas con 11 *sccm* resultaron ser policristalinas observándose la presencia de picos asociados a compuestos Cu_xTe_y , mientras que las muestras con flujos 13, 15 y 17 *sccm* son amorfas y presentan picos asociados a Cu_2O en las muestras crecidas con altas potencias de erosión de Cu . En los resultados obtenidos por XPS se observa la presencia de los estados de oxidación del telurio, Te^{-2} y Te^{+4} asociados a enlaces tipo $Cd - Te$ y $Te - O$ respectivamente. En el caso del cobre no se observa evidencia de que este elemento exista como Cu^{+2} , por lo cual el pico observado se asocia a la presencia de Cu^{+} en todas las muestras. Los análisis hechos por TEM confirman la presencia de las fases cúbica y hexagonal del $CdTe$ para algunas muestras, así como la presencia de pequeños granos de diferentes compuestos como TeO_2 , Te_2O_5 , $(Cd_{0.2}Cu_{6.8})Te_4$ y $CuTe_2O_5$. Por espectroscopia Raman es posible observar la presencia de bandas asociadas a vibraciones tipo $Te - O$ en casi todas las muestras. En el caso de las muestras crecidas con mayores flujos de oxígeno (13,15 y 17 *sccm*) se observan también las señales correspondientes a los enlaces $Cu - O$.

Desde el punto de vista de propiedades eléctricas fue posible elaborar desde películas aislantes hasta películas con resistividades del orden de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$, mediante cambios relativos en la composición de las muestras.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Índice de Figuras	v
Índice de Tablas	xI
Objetivos	xIII
Capítulo 1: Introducción	1
I Técnica de crecimiento	7
Capítulo 2: Fenómeno de erosión catódica	8
2.1. Introducción	8
2.2. Interacción de los iones con la superficie	10
2.3. Eficiencia de erosión	11
2.3.1. Energía de las partículas incidentes	11
2.3.2. Materiales empleados como blancos	12
2.3.3. Ángulo de incidencia	13
2.4. Mecanismos de erosión catódica	15
2.4.1. Formula empírica de la eficiencia de erosión	15
2.4.2. Teoría de colisiones en cascada	16
Capítulo 3: Descarga luminosa	17
3.1. Descarga luminosa CD	17
3.2. Curva de Corriente-Voltaje característica de la descarga entre dos electrodos .	19
3.3. Interpretación cualitativa del patrón de emisión	21

3.4. Descarga luminosa RF	23
3.4.1. Auto-polarización y potencial del plasma	24
Capítulo 4:. Sistemas de erosión catódica	27
4.1. Sistema diodo CD	27
4.2. Sistema de radiofrecuencia (RF)	27
II Antecedentes teóricos	31
Capítulo 5:. Estructuras cristalinas	32
5.1. Geometría de los cristales	32
5.2. Clasificación general de los cristales	34
5.3. Difracción de Rayos X	35
5.3.1. Condiciones de Laue	37
5.3.2. La red recíproca	38
Capítulo 6:. Estados de energía	40
6.1. Aproximación a un potencial periódico infinito	40
Capítulo 7:. Conductividad	45
III Detalles Experimentales	49
Capítulo 8:. Limpieza de substratos	50
Capítulo 9:. Parámetros de crecimiento	52
Capítulo 10:. Técnicas de caracterización	58
10.1. Microscopio Electrónico de Barrido (MBE)	58
10.2. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)	58
10.2.1. Análisis de muestras	61

10.3. Difracción de Rayos X (XRD)	61
10.3.1. Análisis de muestras	62
10.4. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	63
10.4.1. Resolución	63
10.4.2. Sensitividad	65
10.4.3. Operación TEM	66
10.4.4. Análisis de muestras	67
10.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	67
10.5.1. Introducción	67
10.5.2. Principios	68
10.5.3. Análisis de muestras	69
10.6. Espectroscopia UV-Vis	70
10.6.1. Análisis de muestras	73
10.7. Espectroscopia Raman	73
10.7.1. Análisis de muestras	76
10.8. Efecto Hall	76
10.8.1. Análisis de muestras	78
 IV Análisis de resultados	 81
 Capítulo 11: Muestras variando temperatura de substrato (T_s)	 82
11.1. Introducción	82
11.2. Análisis estructural	82
11.3. Propiedades ópticas	85
 Capítulo 12: Análisis de películas de Telururo de Cadmio Oxigenado	 89
12.1. Introducción	89
12.2. Análisis estructural	90
12.3. Propiedades ópticas	101

Capítulo 13:.	Análisis de películas de CuCdTeO	105
13.1.	Introducción	105
13.2.	Espectroscopia de dispersión de energía (<i>EDS</i>)	106
13.3.	Espectroscopia electrónica de Rayos X (<i>XPS</i>)	109
13.4.	Difracción de Rayos X (<i>XRD</i>)	117
13.5.	Microscopia electrónica de transmisión (<i>TEM</i>)	125
13.6.	Micro espectroscopia <i>Raman</i>	148
13.7.	Absorción óptica	158
13.8.	Conductividad	162
Capítulo 14:.	Conclusiones	170
Apéndice A:.	Distancias interplanares y ángulos entre planos	177
Bibliografía		179

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Celda de $CdTe$ con estructura cúbica.	2
1.2. Unidades estructurales contenidas en el TeO_2 . La parte superior corresponde a la unidad TeO_4 y en la parte inferior se muestran algunas de las posibles formas en las cuales pueden estar enlazadas estas estructuras.	4
1.3. Niveles electrónicos introducidos por diversos tipos de defectos (impurezas) en la estructura de bandas del $CdTe$	5
2.1. Interacción de partículas incidentes con la superficie del blanco.	10
2.2. Izquierda, eficiencia de erosión en función de la energía del ión incidente; derecha, en función de número atómico del elemento.	13
2.3. Eficiencia de erosión en función del ángulo de incidencia de los iones.	14
3.1. Tubo de descarga CD, donde se muestran las zonas luminosas y oscuras características del plasma.	17
3.2. Gráfica de corriente contra voltaje en la generación de la descarga.	20
3.3. Patrón de emisión característico del plasma.	21
3.4. Izquierda: acople de un sistema RF; derecha: gráfica corriente-voltaje característica.	24
4.1. Configuración de un sistema de erosión catódica por radiofrecuencia y esquema de un cátodo tipo magnetrón.	28
5.1. Diagrama esquemático de la difracción de rayos X en planos adyacentes de una estructura cristalina.	36

5.2. Imagen izquierda: diferencia de caminos ópticos de dos rayos dispersados por dos puntos separados una distancia $\mathbf{r}$. Imagen derecha: relación geométrica entre $\mathbf{p}_0$, $\mathbf{p}$ y $\mathbf{P}$	37
6.1. Potencial periódico, utilizado por Kroning & Penney para ilustrar las características generales del comportamiento cuántico de los electrones en estructuras periódicas.	41
6.2. Gráfica de las funciones del lado izquierdo en la ecuaciones 6.10 y 6.11 versus la energía. Las regiones sombreadas muestran las bandas de energía prohibida, donde los valores de k son complejos. Las regiones sin sombrear corresponden a los valores reales de k	44
9.1. Arreglo del sistema de erosión catódica utilizado para el crecimiento de las películas.	53
9.2. Curvas de calibración para los blancos de $CdTe$ y Cu	55
10.1. Esquema de un sistema EDS . Los electrones interactúan con la muestra provocando la emisión de <i>rayos X</i> , los cuales son colectados para su análisis.	59
10.2. Diagrama del equipo utilizado para la obtención de los difractogramas.	63
10.3. Izquierda: diagrama de un microscopio electrónico de transmisión (TEM); derecha: modos de operación del TEM	64
10.4. Diagrama de un espectrómetro XPS mostrando los componentes básicos del sistema.	69
10.5. Configuración utilizada para el análisis de las muestras medidas por XPS	70
10.6. Configuración empleada para la medición del efecto Hall a bajas temperaturas.	78
11.1. Difractogramas correspondientes a las muestras crecidas sobre diferentes substratos y a diferentes temperaturas.	83
11.2. Micrografías obtenidas por SEM para las muestras A1 y A4.	84
11.3. Espectros utilizados para el cálculo de E_g de las muestras A1 y A4.	86

12.1. Difractogramas correspondientes a las muestras $B2 - B9$. Se observa un cambio abrupto en la estructura para el flujo mayor de oxígeno.	90
12.2. Variación de la desviación media vs flujo de oxígeno para las muestras $B2 - B8$	94
12.3. Tamaño de grano vs flujo de oxígeno. El efecto de incorporar mayor cantidad de oxígeno en las muestras es disminuir el tamaño de grano.	95
12.4. Distancia interplanar vs flujo de oxígeno. Las flechas indican los valores correspondientes al $CdTe$ Hexagonal y Cúbico.	96
12.5. Espectros Raman de las muestras $B1 - B8$; la flecha indica la posición en donde tiene su señal el $CdTeO_3$	98
12.6. Posición del pico correspondiente al modo LO y $FWHM$ en función del flujo de oxígeno.	99
12.7. Espectros Raman de las muestras $B5 - B9$ en el intervalo de $350 - 1000cm^{-1}$. Se observa la aparición de una banda alrededor de $730cm^{-1}$, lo cual coincide con el cambio estructural del material.	100
12.8. Espectros de transmitancia para las muestras crecidas con diferentes flujos de oxígeno.	102
12.9. Ancho de banda prohibida calculado por absorción óptica y fotorreflectancia para las muestras con diferentes flujos de oxígeno.	102
12.10 Ajuste de datos experimentales utilizando el modelo de Efros.	103
13.1. Composición de las muestras de la serie crecida con flujo de oxígeno de $11sccm$	106
13.2. Composición de las muestras de la serie crecida con flujo de oxígeno de $15sccm$	107
13.3. Composición de las muestras correspondientes a la serie crecida con $17sccm$	108
13.4. Espectro XPS correspondiente a la muestra $C5$. El espectro superior corresponde a la muestra sin erosionar y los otros espectros corresponden a la muestra con 1, 2 y 3 min de erosión (a una razón de $49 \text{ \AA}/\text{min.}$), para eliminar la contribución de contaminantes superficiales.	110
13.5. Espectro XPS en el intervalo de $400 - 420 \text{ eV}$, en esta región se encuentra la señal correspondiente al $Cd3d$	111

13.6. Espectros <i>XPS</i> correspondientes a la región en donde se observa la señal de <i>Te3d</i> . En estos espectros aparecen dos señales correspondientes al Telurio, lo cual indica que éste presenta estados de oxidación Te^{-2} y Te^{+4}	113
13.7. Región del espectro correspondiente a la señal <i>Cu2p</i> . De estos datos el estado de oxidación del cobre es Cu^{+1}	114
13.8. Región de la señal <i>O1s</i> . En este espectro la señal correspondiente al <i>O</i> , quizás se encuentre formada por la contribución de mas de dos señales.	116
13.9. Difractogramas correspondientes a la serie crecida con flujo 11 <i>sccm</i> . La figura de la derecha corresponde a las deconvoluciones de los picos asociados con los planos de <i>CdTe</i> y Cu_xTe_y	117
13.10Difractogramas de la serie crecida con flujo de oxígeno de 13 <i>sccm</i> . Esta serie resultó ser amorfa con picos definidos correspondientes al Cu_2O y un pico ancho alrededor de $2\theta = 28^\circ$	119
13.11Difractogramas serie crecida con 15 <i>sccm</i> de oxígeno. Los picos bien definidos corresponden al Cu_2O	120
13.12Difractogramas serie 17 <i>sccm</i> , la presencia de reflexiones de planos correspondientes al Cu_2O solamente es observada en la muestra F8 . Por composición hemos observado que la muestra que solamente contiene oxígeno está en correspondencia con el $CdTe_2O_5$	121
13.13Distancia interplanar calculada para las muestras crecidas con flujo de oxígeno de 11 <i>sccm</i>	122
13.14Tamaño de grano en función de la potencia aplicada al blanco de <i>Cu</i> para las muestras de la serie crecida con flujo de 11 <i>sccm</i>	123
13.15Micrografía correspondiente a una región de la muestra <i>C1</i> . En la imagen se muestra la <i>FFT</i> de una zona en la micrografía, así como la <i>FFT</i> simulada con el programa <i>CaRIne</i>	127

13.16	La imagen superior corresponde a la ampliación de una zona seleccionada de la figura 13.15 con su respectiva <i>FFT</i> . La imagen inferior muestra la máscara aplicada a la <i>FFT</i> de la imagen superior para obtener una imagen más limpia.	129
13.17	En la micrografía correspondiente a la muestra <i>C1</i> se puede observar la presencia de diferentes tipos de fallas presentes en la película.	130
13.18	Tres diferentes zonas correspondientes a la muestra <i>C1</i> . En estas imágenes se encuentran señaladas las regiones en donde se ha detectado la presencia de diferentes óxidos.	131
13.19	Imagen correspondiente a la muestra <i>C2</i> , en donde se ha detectado la presencia de <i>CdTe</i> cúbico.	135
13.20	La imagen superior corresponde a una zona seleccionada de la figura 13.19, en donde se observa la presencia de posibles patrones Moiré. La imagen inferior corresponde a la misma imagen después de aplicarle una máscara a la <i>FFT</i> , eliminando las zonas oscuras de la imagen original.	136
13.21	Imagen de la muestra <i>C2</i> en donde se ha detectado <i>CdTe</i> rodeado de material amorfo, posiblemente óxidos de telurio. En la ampliación de la zona correspondiente al grano de <i>CdTe</i> , se puede detectar la presencia de fallas de apilamiento en el grano	137
13.22	La <i>FFT</i> de la micrografía, muestra la presencia de puntos extras atribuidos a la presencia de <i>CdTe</i> y de <i>Te₂O₅</i> en la muestra <i>C2</i>	139
13.23	Micrografía de la muestra <i>C3</i> , en donde se ha identificado la presencia de <i>CdTe</i> hexagonal.	140
13.24	Región de la muestra <i>C3</i> con presencia de <i>CdO</i> , el cual no había sido previamente detectado con ninguna otra técnica de caracterización.	142
13.25	Micrografías correspondientes a la muestra <i>C4</i> , en donde se puede observar la presencia de áreas relativamente grandes de material amorfo rodeando algunos granos de material policristalino.	143

13.26	Micrografías de dos zonas distintas de la muestra <i>C4</i> , donde se sigue observando presencia de material amorfo rodeando pequeños granos de material policristalino.	144
13.27	Imagen correspondiente a la muestra <i>C5</i> . En esta micrografía se presentan dos regiones, las cuales son consistentes con los óxidos Te_2O_5 (región limitada por las flechas) y $CuTe_2O_5$	146
13.28	Espectros Raman medidos con la línea laser de 632.8 nm, para la serie crecida con flujo de 11sccm.	148
13.29	Espectros Raman de las muestras <i>C5</i> y <i>C6</i> en el intervalo de $70 - 250\text{ cm}^{-1}$	150
13.30	Espectros Raman de la serie crecida con flujo 11sccm, los cuales fueron medidos con la línea de 514.5 nm en el intervalo $200 - 1200\text{ cm}^{-1}$	152
13.31	Espectros Raman correspondientes a las muestras <i>C1</i> , <i>C2</i> , <i>C4</i> y <i>C5</i> en el intervalo de temperaturas de $77 - 295\text{ K}$	153
13.32	Variación de la frecuencia del modo <i>LO</i> tipo CdTe en función de la temperatura. La línea continua corresponde al ajuste de los resultados experimentales con el modelo de Varshni.	154
13.33	Espectros Raman de las muestras crecidas con flujo 13 y 15sccm. Las mediciones fueron hechas con la línea 514.5 nm.	157
13.34	Espectros de transmitancia óptica para las diferentes series crecidas.	158
13.35	Valor del ancho de banda prohibida en función de la potencia aplicada al blanco de <i>Cu</i> para todas las series.	161
13.36	Resistividad de las muestras <i>C4</i> , <i>C5</i> , <i>D7</i> y <i>F8</i> en función de la temperatura.	163
13.37	Densidad de portadores y movilidad para las muestras <i>C4</i> y <i>C5</i> a diferentes temperaturas.	166
13.38	Densidad de portadores y movilidad para las muestras <i>D7</i> y <i>F8</i> a diferentes temperaturas.	167

ÍNDICE DE TABLAS

1.1. Propiedades del CdTe cúbico (tipo Zinc-blenda).	3
5.1. Clasificación de los siete sistemas cristalinos.	33
9.1. Parámetros de crecimiento de muestras variando temperatura de sustrato T_s	54
9.2. Parámetros empleados en la elaboración de películas de $CdTe : O$	54
9.3. Parámetros empleados en la elaboración de películas de $CuCdTeO$ con flujo de oxígeno de $11sccm$	56
9.4. Parámetros empleados en la elaboración de películas de $CuCdTeO$ con flujo de oxígeno de $13sccm$	56
9.5. Parámetros empleados en la elaboración de películas de $CuCdTeO$ con flujo de oxígeno de $15sccm$	57
9.6. Parámetros empleados en la elaboración de películas de $CuCdTeO$ con flujo de oxígeno de $17sccm$	57
10.1. Características del microscopio electrónico de barrido.	61
10.2. Características del difractómetro empleado.	62
11.1. Composición química, parámetro de red, distancia interplanar, tamaño de grano y ancho de banda prohibida calculados para las muestras $A1 - A6$. . .	85
12.1. Coeficiente de textura para las muestras $CdTe : O$ utilizando la tabla de polvos de $CdTe$ con estructura cúbica.	93
12.2. Coeficiente de textura para las muestras $CdTe : O$ utilizando la tabla de polvos de $CdTe$ con estructura hexagonal.	93

13.1. Parámetros empleados para la simulación de las estructuras correspondientes al $CdTe$ (cúbico y hexagonal) así como Te_2O_5 (monoclínico). Datos tomados de [75] y [76].	126
13.2. Distancias interplanares y ángulos (medidos y calculados) utilizados para la indización de la figura 13.15	128
13.3. Indización correspondiente a la imagen a) en la figura 13.18	132
13.4. Indización correspondiente al compuesto Cd_3TeO_6 observado en la imagen b de la figura 13.18.	132
13.5. Indización correspondiente al compuesto TeO_2 observado en la imagen b de la figura 13.18.	133
13.6. Indización de TeO_2 en la imagen c en la figura 13.18	134
13.7. Indización correspondiente al $CdTe$ hexagonal observado en el patrón de difracción de la figura 13.22.	138
13.8. Indización del Te_2O_5 observado junto con el $CdTe$ en la figura 13.8.	138
13.9. Distancias y ángulos correspondientes al patrón de difracción de la imagen 13.23.	140
13.10 Datos correspondientes a la indización de la muestra $C3$, con lo cual se ha detectado la presencia de $CdTe$	141
13.11 Distancias y ángulos correspondientes al CdO cúbico encontrado en la imagen de la figura 13.24.	141
13.12 Datos correspondientes a la zona indizada como $CuTe_2O_5$	145
13.13 Distancias y ángulos de la zona limitada por las flechas correspondientes a Te_2O_5	147
13.14 Frecuencias de los modos vibracionales de diferentes óxidos de telurio y cadmio-telurio a bajos números de onda.	151
13.15 Valores obtenidos al ajustar los datos experimentales con el modelo de Varshni. Los ajustes fueron hechos utilizando el programa Table Curve.	155

OBJETIVOS

- Crecer películas delgadas de $CdTeO$ y $CuCdTeO$ por la técnica de erosión catódica optimizando los parámetros de crecimiento.
- Crecer películas de $CdTeO$ variando la concentración de oxígeno y de $CuCdTeO$ variando la concentración relativa de cobre y oxígeno a diferentes temperaturas de sustrato.
- Determinar las propiedades estructurales y ópticas de las películas como función de la composición y condiciones de crecimiento.
- Determinar las propiedades eléctricas de las películas como función de la composición y condiciones de crecimiento.
- De las mediciones de resistividad contra temperatura, efecto Hall en función de la temperatura, establecer los posibles mecanismos de transporte de carga y tipo de portadores en el sistema $CuCdTeO$.

AGRADECIMIENTOS

Gracias al Dr. Sergio Jiménez Sandoval por permitirme trabajar su apoyo y sus enseñanzas en el desarrollo de esta tesis.

Gracias a los miembros del Jurado: Dr. José Espinosa, Dr. Martha Palomino, Dr. Paz del Ángel Vicente, Dr. Miguel Meléndez, Dr. Rodolfo Palomino y Dr. Orlando Zelaya, por permitirse revisar este trabajo.

Gracias a Q.A. Cyntia Ivett Zúñiga Romero por su apoyo en la preparación de material para crecimiento y mediciones UV-Vis.

Un agradecimiento a M.C. Joaquín Márquez Marín y José Santos Cruz por su apoyo técnico y ayuda en el manejo del equipo de erosión catódica.

Gracias a Q.A. Martín A. Hernández Landaverde y J.A. Montoya de la Fuente por su ayuda en la medición de rayos X.

Gracias al Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo por su apoyo en la en la obtención de los espectros Raman y mediciones de efecto Hall.

Agradezco al Ing. José Eleazar Urbina Álvarez la medición de los espectros EDS y obtención de imágenes por microscopia electrónica de barrido (SEM).

Un agradecimiento al Dr. E. Dan Dahlberg de School of Physics and Astronomy, University of Minnesota, Minneapolis, MN, EE.UU. por permitir el uso de su laboratorio para las mediciones de efecto Hall a bajas temperaturas, así como a Daniel G Ouellette por su ayuda en las mediciones.

Agradezco al Dr. Justo Miguel Gracia Jiménez del IFUAP por ayuda en la con las mediciones eléctricas a bajas temperaturas.

Gracias a Alfonso Pérez por las mediciones y comentarios de los resultados obtenidos por XPS.

Gracias al CONACYT por los apoyos recibidos durante el desarrollo de este trabajo.

Y gracias a todas aquellas personas que de una u otra forma me apoyaron en cierto momento durante este trabajo.

DEDICATORIA

A mi Madre
mi hijo y mi hermana

Capítulo 1

Introducción

Por varios años el estudio de los compuestos binarios $II - VI$ se ha intensificado debido al potencial de su aplicación en la elaboración de distintos dispositivos. La síntesis de compuestos $II - VI$ se facilita debido a los valores negativos relativamente altos de sus entalpías de formación y los bajos valores de presión de vapor que muestran estos compuestos, comparadas con las de los elementos que los constituyen [1].

El CdTe es uno de los compuestos semiconductores de la familia $II - IV$ con gran interés debido a las aplicaciones que éste tiene en la elaboración de diferentes dispositivos. Este material posee un ancho de banda prohibida de 1.5 eV y un alto coeficiente de absorción óptica, lo cual lo hace un buen candidato para su aplicación en la elaboración de celdas solares [1]. Además de la posibilidad de ser empleado en dispositivos fotovoltaicos, otras de sus posibles aplicaciones son: la elaboración de detectores de Rayos X y rayos γ , transistores, dispositivos fotoconductores, entre otras. [2]

La aparición del telururo de cadmio como un material novedoso para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos fue en 1947, cuando Frerichs realizó el crecimiento de cristales de CdTe a través de una reacción con vapores de Cd y Te en un atmósfera de hidrógeno y midió su fotoconductividad [3]. En 1954, Jenny y Bube [4], fueron los primeros en reportar que al impurificar el $CdTe$ y, dependiendo del tipo de impureza que se introducía en la matriz, este material presentaba conductividades tipo n o p . Krüger y de Novel [5] mostraron que el tipo de portadores que participaban en el proceso de conducción podría ser variado dependiendo de la estequiometría de las muestras. De esta manera, si se crecía al material con exceso de Cd , entonces este presentaba conductividad tipo n ; mientras que al crecer con excesos de Te la conductividad sería tipo p .

Las propiedades del $CdTe$ son derivadas del carácter iónico de sus enlaces. Entre los compuestos $II - VI$, el $CdTe$ tiene un alto valor en la escala de ionización de Phillips ~ 0.717 . Consideraciones geométricas muestran que la coordinación tetraédrica es favorecida en compuestos binarios iónicos, cuando la razón de los radios del catión y del anión se encuentra en el intervalo $0.225 < \text{catión}/\text{anión} < 0.732$. En el caso del $CdTe$ se tiene: $r(Cd^{+2})/r(Te^{-2}) = 0.444$ [1].

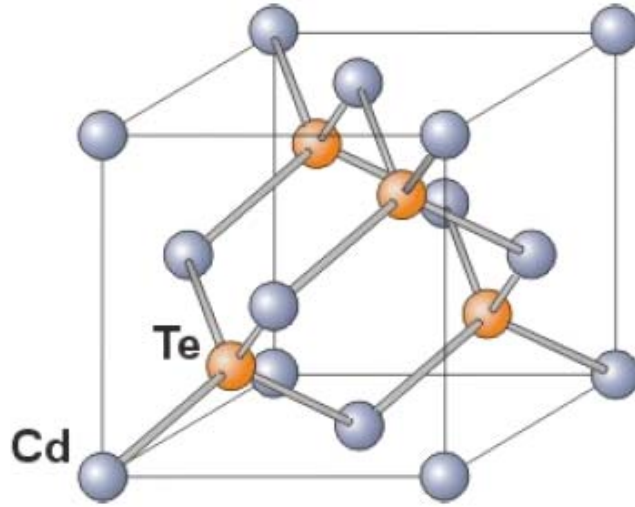


Figura 1.1: Celda de $CdTe$ con estructura cúbica.

El $CdTe$ usualmente cristaliza en la estructura cúbica (Zinc-blenda) (Figura 1.1), aunque estudios de este material depositado sobre diferentes sustratos y por medio de diferentes técnicas, han reportado la existencia de una mezcla de fases cúbica y hexagonal (Wurzita). En el caso del $CdTe$ en fase cúbica el parámetro de red reportado es de $6.48 \text{ \AA}$, mientras que para el $CdTe$ hexagonal, los valores reportados son $a = 4.5 \text{ \AA}$ y $c = 7.5 \text{ \AA}$. La tabla 1.1 muestra algunos parámetros correspondientes al $CdTe$.

Como se mencionó anteriormente, la incorporación de impurificantes en la estructura del $CdTe$ produce cambios importantes en las propiedades de este material. Uno de los elementos que ha llamado la atención al ser introducido como impureza en el $CdTe$ es

Propiedades	Valores
Ancho de banda prohibido $E_g(300\text{ K})$	$1.50\text{ eV} \pm 0.1\text{ eV}$
m_e^*	0.096
m_h^*	0.35
μ_e	$500 - 1000\text{ cm}^2/\text{V s}$
μ_h	$50 - 80\text{ cm}^2/\text{V s}$
Grupo espacial	$F - 43m$
Parametro de red (a)	$6.481\text{ \AA}$
Longitud de enlace $Cd - Te$	$2.806\text{ \AA}$
ΔH_f^0	-24 kcal/mol

Tabla 1.1: Propiedades del CdTe cúbico (tipo Zinc-blenda).

el oxígeno, el cual tiende a incrementar el ancho de banda prohibida del $CdTe$ conforme aumenta la cantidad de oxígeno incorporada y además, favorece la conductividad tipo p del material [6].

Los estudios de la incorporación del oxígeno en la estructura del $CdTe$, se han realizado fundamentalmente acerca de los óxidos nativos en las superficies de películas de $CdTe$ [7]-[8] y sobre la obtención de películas en donde se ha introducido oxígeno en la cámara de crecimiento [9]-[11]. Al estudiar los óxidos nativos del $CdTe$ por diferentes técnicas (AES, XPS, TEM), se ha encontrado principalmente la formación de TeO_2 y $CdTeO_3$ [8], [12]. El TeO_2 es un óxido cuya fase más abundante es la $\alpha-TeO_2$ (paratellurita), cuyo grupo espacial es: $P4_12_12$ y $P4_32_22$. Este óxido se encuentra formado por unidades estructurales TeO_4 , que forman bipirámides trigonales (tbp). Las esquinas de las unidades tbp se encuentran ocupadas por dos átomos ecuatoriales de oxígeno (Oeq) y dos átomos axiales de oxígeno (Oax), enlazados con átomos de telurio (ver figura 1.2) [13]. Las unidades tbp forman una red tridimensional, la cual se encuentra interconectada por los átomos de oxígeno. Por otra parte el $CdTeO_3$ presenta estructuras cúbica y monoclinica, siendo esta última la más frecuentemente observada. El $CdTeO_3$ se encuentra formado por unidades estructurales

TeO_3 , que forman pirámides trigonales (tp), las cuales se encuentran enlazadas por átomos de Cd [14].

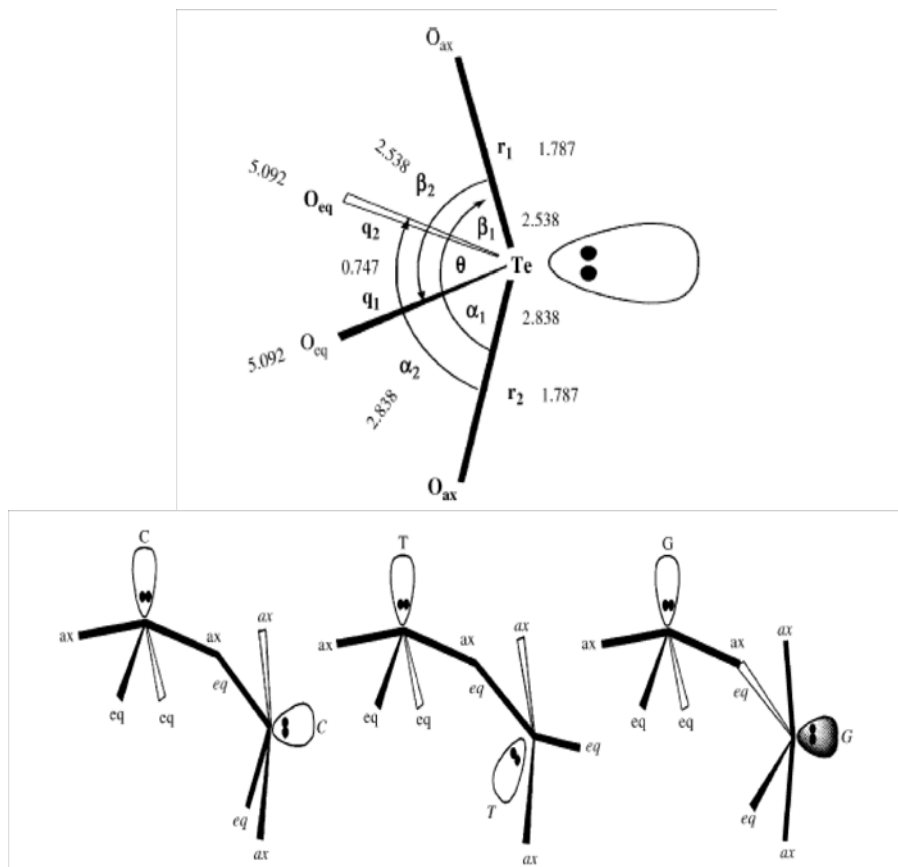


Figura 1.2: Unidades estructurales contenidas en el TeO_2 . La parte superior corresponde a la unidad TeO_4 y en la parte inferior se muestran algunas de las posibles formas en las cuales pueden estar enlazadas estas estructuras.

Una de las principales técnicas empleadas para obtener películas de óxidos de $CdTe$ es la erosión catódica (en inglés: sputtering). Los crecimientos de estos materiales se han hecho utilizando mezclas de $Ar - O_2 - N_2$ y $Ar - N_2O$, en donde el N_2 es empleado como catalizador para la incorporación del oxígeno [9],[11]. Las películas obtenidas en los trabajos previos generalmente resultan ser amorfas para altas concentraciones de O y después de ser sometidas a tratamientos térmicos de hasta $400^\circ C$ se ha observado, en estudios de difracción

de rayos X, la aparición de picos asociados al $CdTe$, $CdTeO_3$ y $CdTe_2O_5$ [9]. Estudios por espectroscopia foto-electrónica de rayos X en películas de óxidos de $CdTe$, han mostrado que en estas películas el Te presenta un cambio en su estado de oxidación. Los espectros de estas muestras presentan dos picos, uno de los cuales se encuentra asociado a enlaces $Cd - Te(Te^{-2})$ y la otra señal, que se observa a mayores energías de enlace, se asocia a enlaces $Te - O(Te^{+4})$. La intensidad de estas señales varía con respecto al contenido de oxígeno en la muestras [15]

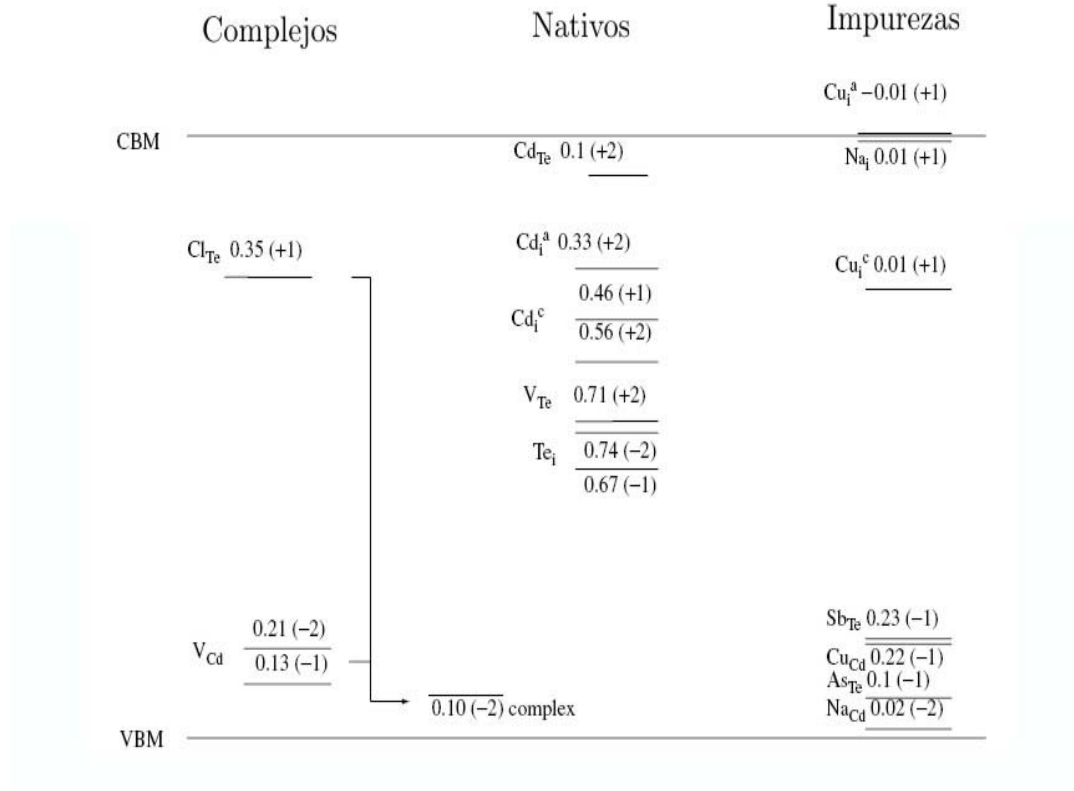


Figura 1.3: Niveles electrónicos introducidos por diversos tipos de defectos (impurezas) en la estructura de bandas del $CdTe$.

La incorporación del Cu como impureza en el $CdTe$ produce que el material presente una conductividad tipo p . En estudios previos se ha observado que el Cu entra en la red como

ion intersticial [16] o como impureza substitucional, en sitios de Cd [17]. Adicionalmente, el Cu también puede formar diversos complejos del tipo $(Cu_i^+ - V_{Cd}^{-2})$ y $(Cu^+ - Cu_{Cd})$ [17]. La figura 1.3 muestra niveles electrónicos introducidos por impurezas de diversos tipos dentro de la banda prohibida del $CdTe$. Trabajos en los cuales se han crecido películas de $Cu_xCd_{x-1}Te$, han reportado que la incorporación de este elemento no modifica substancialmente las propiedades ópticas y estructurales del material, y que inhibe la formación de cúmulos de Te [18]. Al ser empleado como contacto en dispositivos fotovoltaicos se ha observado que el Cu se difunde en la estructura, dando como resultado la degradación del dispositivo [19]. Algunos trabajos en los cuales se ha investigado la cinética de reacción del Cu , al depositar una capa de este material sobre la superficie del $CdTe$, indican la formación de compuestos del tipo Cu_xTe en la interfase [20].

Parte I

Técnica de crecimiento

Capítulo 2

Fenómeno de erosión catódica

2.1. Introducción

Históricamente las películas delgadas han sido utilizadas por más de medio siglo para la fabricación de dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, recubrimientos duros para la protección de instrumentos y en la elaboración de partes decorativas. En la investigación, una de las ventajas que provee obtener materiales en esta forma de película delgada es minimizar la cantidad de materiales tóxicos, esto debido a que la cantidad empleada en la elaboración se limita a la superficie del sustrato empleado [21]. Otro de los beneficios de crecer los materiales en esta forma, es la posibilidad de poder obtener propiedades completamente diferentes a las observadas en sus contrapartes de forma volumétrica (*bulk*), esto es, con la aparición de efectos de tamaño.

Existen una gran cantidad de técnicas empleadas para la elaboración de películas, pero estas pueden ser englobadas en dos categorías: procesos químicos y procesos físicos; las cuales se refieren a la forma en la cual se realiza el depósito [22]. Los procesos químicos se pueden realizar a través del crecimiento por vapor químico (*CVD*) o utilizando soluciones químicas. Los procesos físicos son aquellos en los cuales el crecimiento se hace utilizando vapores físicos; mejor conocidos por sus siglas en inglés como: procesos *PVD*. Se dice que estos procesos son atómicos por naturaleza ya que los crecimientos se llevan a cabo depositando átomos o pequeños cúmulos de los mismos. Dentro de esta categoría se encuentra la técnica de erosión catódica, la cual se utilizó en este trabajo para la preparación de las muestras.

El primero en observar el proceso de erosión catódica fue Grove en 1852 [23], quien advirtió que los iones contenidos en un tubo de descarga erosionaban la superficie del cátodo. Pero no fue hasta años después, con un mejor entendimiento del proceso, que se desarrolló la técnica de erosión catódica por radio frecuencia, así como otras variantes de la misma.

Esta técnica se convirtió en una de las más versátiles en la tecnología de elaboración de películas delgadas, debido a las facilidades que presentaba para obtener películas de casi cualquier material.

En un principio varias teorías fueron propuestas para explicar el mecanismo por el cual se realizaba el proceso de erosión. Por ejemplo, Von Hippel proponía que la erosión se efectuaba por la creación de altas temperaturas ocasionadas por el bombardeo de los iones, dando como resultado la evaporación del material en regiones microscópicas [21],[23]. Esta teoría de evaporación fue reemplazada por la teoría conocida como "*knock-on*", originalmente propuesta por Stara y desarrollada por Kingdon y Langmuir [23]. En esta teoría se propone que el proceso fundamental de la erosión catódica son las colisiones en cascada. De acuerdo con esta teoría, los iones incidentes golpean a los átomos localizados sobre la superficie del blanco provocando un desplazamiento de estos hacia las capas internas del material. Debido a este desplazamiento y a la transferencia de momento, los átomos internos experimentan una serie de colisiones que finalmente provoca la expulsión de un átomo de la superficie del material. De esta manera los átomos removidos poseen energías altas, entre 1 y 10 eV, cuando se les compara con las obtenidas en otros procesos como son la evaporación térmica o la descomposición química. Así el proceso de erosión catódica puede ser empleado para el depósito de una gran cantidad de materiales, sin la necesidad de utilizar fuentes de calentamiento para evaporar los materiales.

Actualmente, la erosión catódica se ha convertido en un proceso común en procesos de manufactura para una gran variedad de industrias. Por ejemplo, en la industria de los semiconductores se utiliza en los procesos de metalización durante la producción de circuitos integrados [21]. También se han desarrollado sistemas para la fabricación de recubrimientos reflejantes en ventanas de vidrio [21]. En la elaboración de superconductores de alta temperatura de transición ha demostrado ser una buena opción para la elaboración de éstos, debido al control que se puede obtener al depositar los materiales capa por capa [25]. Además, en las últimas décadas la técnica de erosión catódica ha demostrado ser bastante eficiente para la obtención de nanomateriales.

En los siguientes capítulos se describirán los conceptos básicos del proceso de erosión catódica, partiendo con una descripción del fenómeno y algunos de los factores que pueden

afectar el proceso. Posteriormente, se dará una descripción de los procesos que originan una descarga luminosa, la cual es esencial en este tipo de sistemas y por último se hará una breve revisión de las diferentes configuraciones de los sistemas de erosión catódica.

2.2. Interacción de los iones con la superficie

El proceso de erosión catódica es el resultado del bombardeo de una gran variedad de partículas incidentes sobre la superficie de un material, las cuales producen la vaporización física de los átomos superficiales debido a la transferencia de momento entre las partículas bombardeantes y los átomos superficiales. Generalmente, las partículas utilizadas para bombardear las superficies son iones de gases inertes (Ar^+ , Kr^+), aunque también existe el bombardeo por algunas otras partículas las cuales son creadas por las colisiones entre los iones y los átomos en la superficie; algunas de ellas son: átomos neutros, electrones secundarios, fotones, etc [21],[23]. Las colisiones entre los electrones y los átomos del gas inerte, además de producir iones, tienen la posibilidad de generar una gran cantidad de especies químicas que también interactúan con la superficie del material. Algunas de las interacciones que ocurren son mostradas esquemáticamente en la figura 2.1. Cada una depende del tipo de ion (*masa, carga*), la naturaleza de los átomos de la superficie y de la energía de los iones.

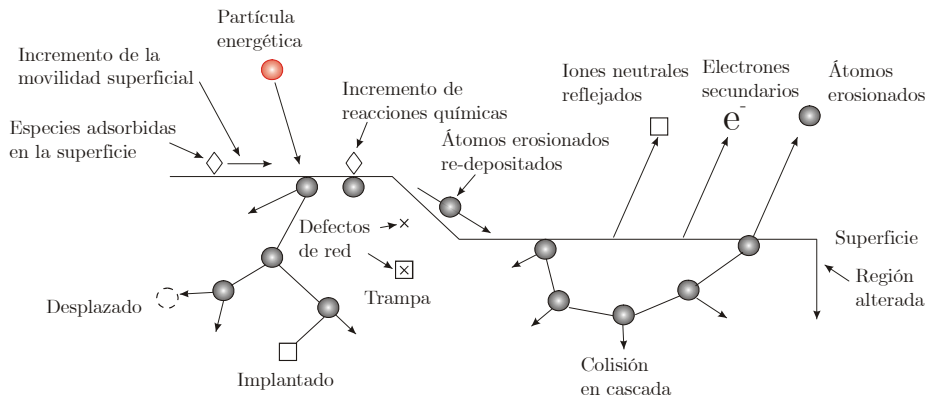


Figura 2.1: Interacción de partículas incidentes con la superficie del blanco.

2.3. Eficiencia de erosión

Uno de los parámetros importantes del proceso es la eficiencia de erosión (S) [21],[23], la cual es definida como la razón entre el número de partículas emitidas y el número de partículas incidentes:

$$S = \frac{\text{Número de partículas emitidas}}{\text{Número de partículas incidentes}} \quad (2.1)$$

debido a la gran variedad de partículas que pueden participar durante el bombardeo, se consideraran solamente los iones positivos, con contribuciones ocasionales de átomos neutros o iones negativos. El valor de S puede verse modificado por los siguientes factores:

- Partículas empleadas para el bombardeo.- aquí se considera la energía de las partículas incidentes así como su ángulo de incidencia.
- Naturaleza del blanco.- lo cual comprende los materiales que forman el blanco, así como la estructura cristalina de su superficie.

2.3.1. Energía de las partículas incidentes

Los procesos erosión catódica son el resultado de una relativamente violenta colisión, primeramente entre la partícula energética incidente y uno o dos átomos en la superficie del blanco, y subsecuentemente las colisiones producidas entre los átomos del material debido a la transferencia de energía cinética y momento. Dependiendo de la energía cinética K del ion incidente, se pueden considerar cuatro regiones diferentes [23]:

1. Energía Baja ($0 < K < 20 - 50 \text{ eV}$). Este régimen es conocido clásicamente como región de umbral bajo (*subthreshold*). Para este intervalo de energías, el ion incidente tiene una energía muy pequeña como para expulsar un átomo del blanco y por lo tanto su eficiencia S es cero.
2. Energía Moderada ($50 \text{ eV} < K < 1000 \text{ eV}$). En este intervalo el ion incidente impacta a los átomos del blanco los cuales son impulsados hacia el interior del material haciéndolos colisionar con los átomos que se encuentran en las capas más internas.

3. Altas Energías ($1k\text{ eV} < K < 50k\text{ eV}$). A estas energías, el ion incidente causa una cascada densa de partículas secundarias después del impacto inicial. Dentro de la región de la cascada todos los enlaces entre los átomos son rotos.
4. Energías muy Altas ($K > 50k\text{ eV}$). A estas altas energías, el ion incidente puede penetrar varias capas dentro de la estructura del blanco causando un significativo número de colisiones. Como resultado de las colisiones dentro del material muchos átomos pueden ser emitidos. A estas energías el ion incidente puede ser implantado dentro del material, lo cual es de gran importancia para las propiedades eléctricas, principalmente en los semiconductores.

2.3.2. *Materiales empleados como blancos*

Los materiales empleados como blanco deben ser de alta pureza para conseguir una buena calidad en las películas depositadas. El tamaño de grano y la estructura cristalina del blanco, pueden afectar la distribución angular del material erosionado, así como la emisión de electrones secundarios de la superficie.

Al utilizar blancos hechos de aleaciones o compuestos, la composición química del material depositado es muy cercana a la del blanco; pero se debe tener cuidado en la uniformidad del material ya que en algunas ocasiones pueden darse diferencias considerables en la composición entre el blanco y la película depositada. Cuando la temperatura del blanco es demasiado alta la composición del blanco puede cambiar debido a la difusión térmica; de igual manera si la temperatura del sustrato es demasiado alta, la composición se ve alterada por la reevaporación de las películas depositadas.

Laegreid, Wehner y Meckel acumularon los primeros datos confiables de la eficiencia de erosión en un tubo de descarga a baja presión [26]. La eficiencia de erosión fue calculada utilizando la expresión 2.2:

$$S = 10^5 \frac{W}{AIt} \quad (2.2)$$

donde W denota el peso perdido por el blanco durante el tiempo (t) sometido a la erosión utilizando una corriente de iones (I), y A denota el número atómico de los materiales empleados como blanco. Algunos de los resultados son mostrados en la figura 2.2b).

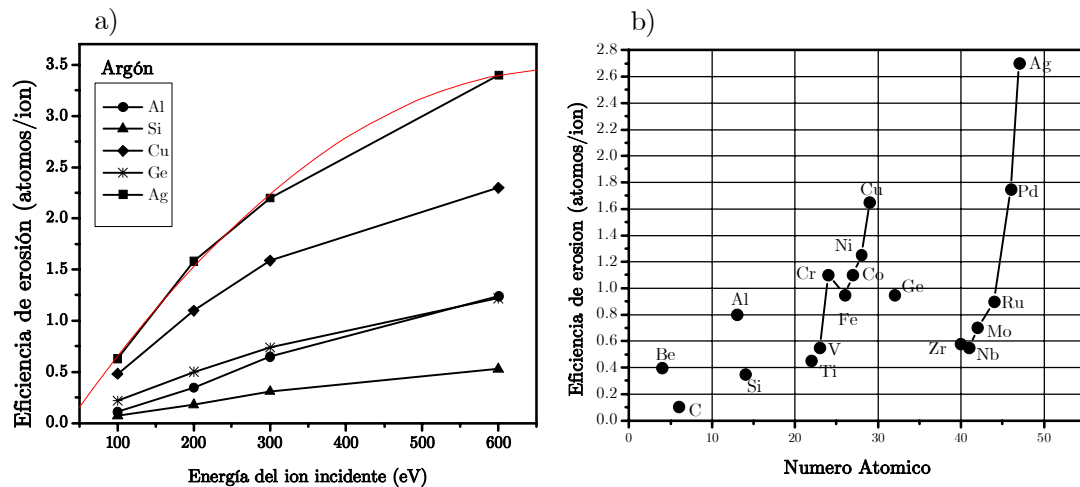


Figura 2.2: Izquierda, eficiencia de erosión en función de la energía del ión incidente; derecha, en función de número atómico del elemento.

En la figura 2.2 podemos observar que la eficiencia de erosión presenta una variación con el número atómico del elemento. Comparando varios resultados, la eficiencia se incrementa consistentemente como el nivel electrónico d del material utilizado como blanco se encuentra lleno. También se puede observar que existe una tendencia general hacia altas eficiencias de erosión para materiales con bajas energías de enlace; y una correlación entre un bajo punto de fusión y una baja energía de enlace. La figura 2.2a) muestra la eficiencia de erosión para diferentes materiales utilizados como blanco, los cuales son bombardeados con iones del mismo tipo y misma energía. Cada uno de los materiales empleados tiene diferentes energías de enlace; por lo cual esta energía es la barrera que deben vencer los átomos para ser expulsados de la superficie del blanco [21].

2.3.3. Ángulo de incidencia

Otro parámetro importante que puede modificar la eficiencia de erosión, es el ángulo con el cual colisionan las partículas incidentes con los átomos del blanco [21],[23]. En el caso de incidencia normal la partícula transmite toda su energía cinética al átomo de la superficie; debido a esta colisión se transfiere energía a los átomos más internos del material y si esta

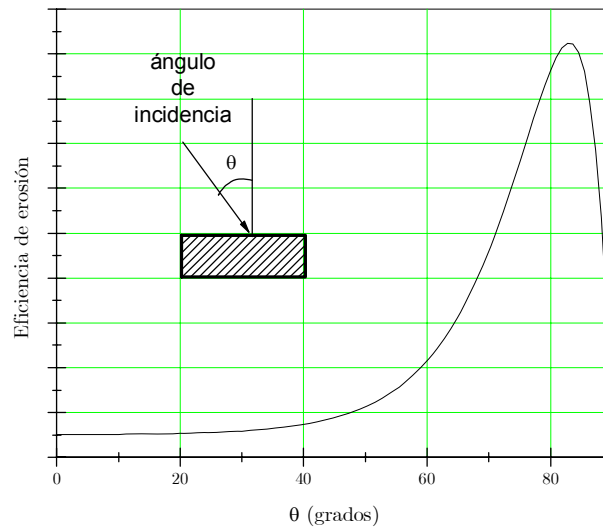


Figura 2.3: Eficiencia de erosión en función del ángulo de incidencia de los iones.

energía es mayor que la energía de enlace entonces un átomo es expulsado de la superficie del blanco. Al variar el ángulo de incidencia la eficiencia de erosión se ve incrementada, ya que la energía es transmitida a los átomos más cercanos a la superficie del material (figura.2.3) Si consideramos que el ángulo de incidencia de las partículas que bombardean la superficie es 0° a incidencia normal, entonces tenemos que para el intervalo de 45° a 80° se tiene la máxima eficiencia de erosión del blanco. Mientras que a ángulos mayores (*ángulos rasantes*) aumenta la probabilidad de que la partícula sea reflejada resultando en una disminución en la eficiencia de erosión. En los sistemas de erosión catódica los iones provienen de un plasma y no de un cañón de iones, estos últimos pueden ser dirigidos a voluntad variando el ángulo de incidencia sobre la muestra; sin embargo, cuando se bombardea con iones provenientes de un plasma, todos son acelerados en dirección normal a la superficie independientemente de la forma del blanco.

2.4. Mecanismos de erosión catódica

Como se mencionó anteriormente, se consideraron varias teorías para explicar el fenómeno de erosión catódica. Actualmente la teoría que prevalece se basa en la transferencia de momento entre las partículas incidentes y los átomos superficiales del blanco.

2.4.1. Formula empírica de la eficiencia de erosión

Como se ha visto en las secciones anteriores, el proceso de erosión catódica se establece cuando las partículas altamente energéticas (*iones*) colisionan con los átomos de la superficie del blanco. La teoría que se desarrolla para explicar el proceso de erosión catódica se basa en la idea de que estas colisiones son elásticas [21]. En este tipo de colisiones, tanto el momento como la energía cinética se mantienen constantes. Partiendo de esto, se puede determinar una expresión para la cantidad máxima de energía transferida después de la colisión, la cual esta dada por:

$$Tm = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)}E \quad (2.3)$$

donde M_1 y M_2 son las masas de los iones incidentes y de los átomos del blanco respectivamente, y E es la energía de los iones incidentes. En una primera aproximación, la eficiencia de erosión es proporcional a Tm y la eficiencia de erosión para un material bombardeado con diferentes elementos esta dada por:

$$S = k \frac{1}{\lambda \cos \theta} \frac{M_1M_2}{(M_1 + M_2)}E \quad (2.4)$$

donde k es una constante y depende del material empleado como blanco, λ es el camino libre medio de las colisiones elásticas cerca de la superficie, y θ es el ángulo de incidencia de los iones, medido desde la normal del substrato. El camino libre medio esta dado por:

$$\lambda = \frac{1}{\pi R^2 n_0} \quad (2.5)$$

donde n_0 es el número de átomos en la estructura por unidad de volumen y R es el radio de colisión. El radio de colisión y puede ser calculado a partir del potencial de apantallamiento, utilizando el modelo de una esfera rígida. [21].

2.4.2. Teoría de colisiones en cascada

Los primeros trabajos teóricos y experimentales acerca de la teoría de colisiones en cascada fueron hechos en la década de los 60's [21]. Uno de los investigadores que estudio la teoría con gran detalle fue Sigmund. La teoría de Sigmund es una de las más aceptadas hasta la fecha para entender el fenómeno de erosión catódica, en el intervalo energía de k eV [21]. En ella se propone que la erosión del blanco es una consecuencia de las colisiones de los iones energéticos con los átomos superficiales, las cuales producen que los átomos internos del material también colisionen dando como resultado una serie de colisiones atómicas en cascada. A partir de esta teoría, la eficiencia de erosión puede ser escrita como:

$$S(E) = \frac{3}{4}\pi^2 \frac{\alpha T_m}{U_0} \quad < 1k\text{ eV} \quad (2.6)$$

y

$$S(E) = 0.420 \frac{\alpha S_n(E)}{U_0} \quad \approx 1 - 10k\text{ eV} \quad (2.7)$$

donde U_0 es el calor de sublimación, el parámetro α es una medición de la eficiencia de la transferencia de momento en colisiones, y se incrementa monotonicamente de 0.17 a 1.4 cuando la razón M_1/M_2 esta en el intervalo 0.1 a 10. La potencia de frenado reducida, $S_n(E)$, es una medida de la perdida de energía por unidad de longitud, debido a las colisiones nucleares. Con altas energías, S es relativamente constante ya que $S_n(E)$ tiende a ser independiente de la energía.

Una posible excepción de esta teoría es el caso de colisiones anisótropas producidas en el blanco en la región de bajas energías y a incidencias oblicuas [21].

Capítulo 3

Descarga luminosa

3.1. Descarga luminosa CD

Los sistemas de erosión catódica utilizan plasmas como fuentes de partículas energéticas; por lo cual es importante conocer los procesos que intervienen en su formación.

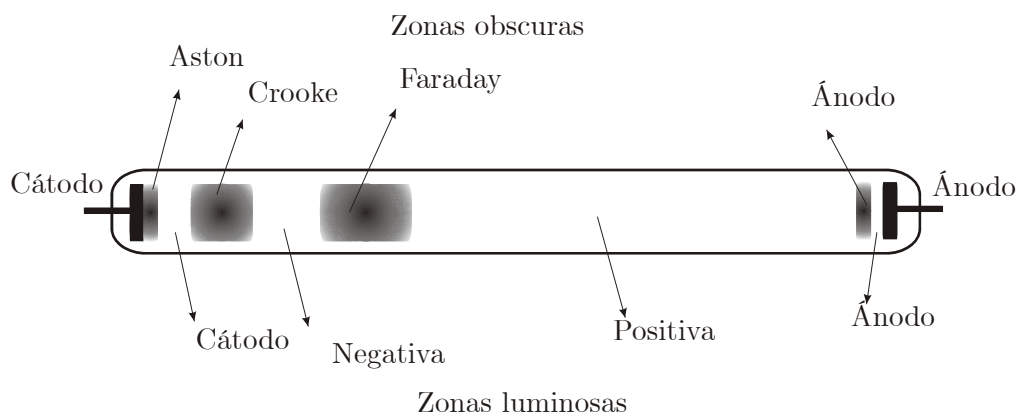


Figura 3.1: Tubo de descarga CD, donde se muestran las zonas luminosas y oscuras características del plasma.

El método más común para producir un plasma es a través de un tubo de descarga, como el que se muestra en la figura 3.1. Es importante mencionar que las descargas generadas entre los electrodos dependen de los parámetros empleados; de esta manera podemos dividirlos en descargas luminosas y descargas de arco [27]. La descarga luminosa se caracteriza por generarse a bajas presiones, voltajes altos y corrientes del orden de $10^{-6} - 10^{-1}$ A; mientras que la descarga de arco se genera usualmente a presiones altas, voltajes bajos y con corrientes > 1 A. Otra diferencia entre estos dos tipos de descarga se encuentra en el mecanismo de emisión de electrones provenientes del cátodo (*electrones secundarios*) y que en el caso de la

descarga luminosa contribuyen a la formación de la avalancha de electrones la cual permite que la descarga sea auto-sostenida [21],[23]. Así, en la descarga luminosa los electrones son generados por las colisiones de los iones con la superficie del cátodo, mientras que en la descarga de arco los electrones son generados por emisión termoiónica debido a las altas corrientes que calientan el cátodo.

En los tubos de descarga, normalmente los electrodos se encuentran separados de 5 a 15 cm. En esta separación se encuentra contenido un gas inerte o mezclas de éste con gases reactivos, como lo son el oxígeno y el nitrógeno; y las presiones utilizadas varían de 0.1 a 50 *m* torr. La formación de la descarga depende ampliamente de estos dos parámetros, ya que con ellos se podrá variar el camino libre medio de las partículas, y por consecuencia un se producirá un aumento o disminución en su energía [23]. Al aplicar un voltaje pequeño entre los electrodos se inyectarán unos cuantos electrones; los cuales aumentarán su energía al ser acelerados hacia el ánodo, debido a la presencia del campo eléctrico. Al recorrer la distancia entre los electrodos, los electrones colisionarán con los átomos o moléculas del gas ionizándolos. Con estos voltajes, los efectos producidos no serán visibles ya que los electrones inyectados no ionizarán suficientes átomos antes de ser colectados. Al incrementar el voltaje los electrones podrán ionizar más átomos formando una mayor cantidad de pares electrón-ion. Así los nuevos electrones generados por la ionización y los electrones secundarios, producidos por las colisiones de los iones con los átomos del blanco, serán acelerado por la presencia del campo; repitiendo el proceso para la nueva formación de pares electrón-ion. Esto dará como resultado una avalancha de electrones que hará que la descarga sea auto-sostenida, observándose la iluminación del gas [21],[23]-[24].

Dentro del plasma, las colisiones entre electrones y moléculas no solamente generarán iones, si no que también producen una serie de especies. Algunas de ellas son presentadas a continuación.

- Ionización.- los electrones con suficiente energía pueden remover un electrón del átomo y producir un electrón extra y un ion. Este electrón extra puede ser acelerado y ganar energía para ionizar otro átomo. Las energías usualmente son del orden de los 10 eV.
- Excitación.- los electrones también pueden excitar a los electrones de un átomo. Este

proceso produce una especie neutral excitada cuya reactividad química puede ser muy diferente a la de los átomos en su estado base. La energía umbral necesaria para excitar un átomo puede variar ampliamente dependiendo del átomo o molécula.

- **Disociación.-** Los electrones con suficiente energía pueden romper los enlaces químicos de las moléculas y producir especies atómicas. Para los procesos de disociación, la energía requerida es menor que la que se utiliza en los procesos de ionización, con energías < 10 eV.
- **De-excitación.-** Los estados excitados de un átomo usualmente son inestables y la configuración de los electrones puede retornar a su estado base, acompañado de la emisión de un fotón con una energía específica que es igual a la diferencia entre dos niveles cuánticos.
- **Recombinación radiativa.-** un fotón puede ser generado durante la coalescencia del proceso de recombinación.

3.2. Curva de Corriente-Voltaje característica de la descarga entre dos electrodos

El comportamiento de la curva característica corriente-voltaje para una descarga se muestra en la figura 3.2. Para describir el comportamiento de la curva podemos comenzar considerando que la resistencia del circuito es demasiado alta, de tal manera que la corriente que fluye a través de él es muy pequeña; por lo que las densidades n_e y n_+ son despreciables [27]. De esta manera la carga espacial será pequeña y el campo eléctrico no se verá afectado. Además, si la distancia entre electrodos es pequeña comparada con su sección transversal, el campo será constante en ausencia de ionización. Para lograr que la descarga sea auto-sostenida es necesario aplicar un voltaje igual al potencial de ignición V_t . Este voltaje asegura la producción estacionaria de electrones, expulsados del cátodo y atraídos hacia el ánodo. Mientras el campo $E(x)$ es independiente de la densidad de carga, la curva $V - i$ de la descarga es: $V(i) = cte = V_t$. Esta zona es conocida como la región de descarga Townsend;

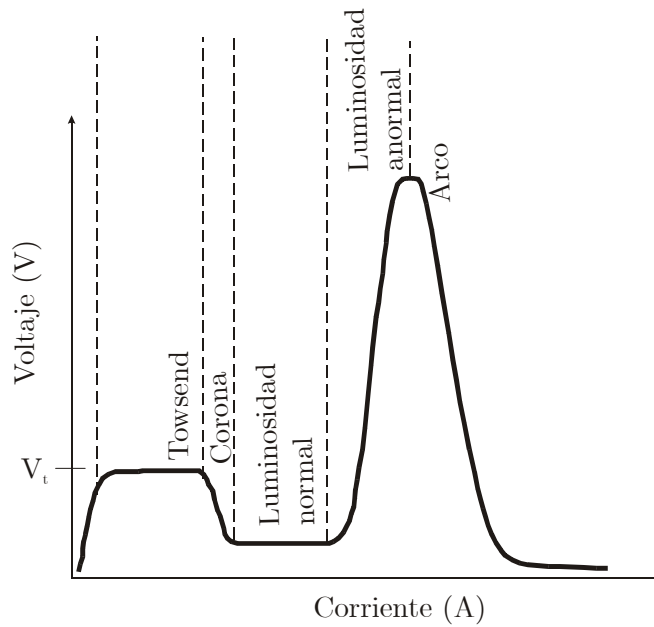


Figura 3.2: Gráfica de corriente contra voltaje en la generación de la descarga.

aquí la ionización es muy pequeña por lo cual el gas no emitirá luz [27].

Al aumentar gradualmente la corriente el voltaje a través de los electrodos comienza a decrecer. La caída entonces se detiene y la corriente se mantiene constante sobre un amplio intervalo. Este segmento de la curva, DE , corresponde la región conocida como descarga de luminosidad normal. En esta región al variar la corriente de descarga la densidad en el cátodo se mantiene sin cambios. Lo que cambia es el área a través de la cual la corriente fluye. Si la resistencia o la fem del circuito es variada, la luminosidad del spot en la superficie del cátodo se expande o se contrae [27].

Cuando no hay más superficie libre en el cátodo, la corriente es incrementada por incremento en el voltaje; consecuentemente se extraen más electrones por unidad de área y la densidad de corriente en el cátodo aumenta. Esta región de la descarga es conocida como descarga anormal, esta parte corresponde al ascenso en la figura 3.2. Cuando $i \sim 1$ A, la cascada de la descarga luminosa se transforma en un arco, en la figura 3.2 el descenso abrupto después de la zona de descarga anormal representa la región en la cual se forma la

descarga de arco.

3.3. Interpretación cualitativa del patrón de emisión

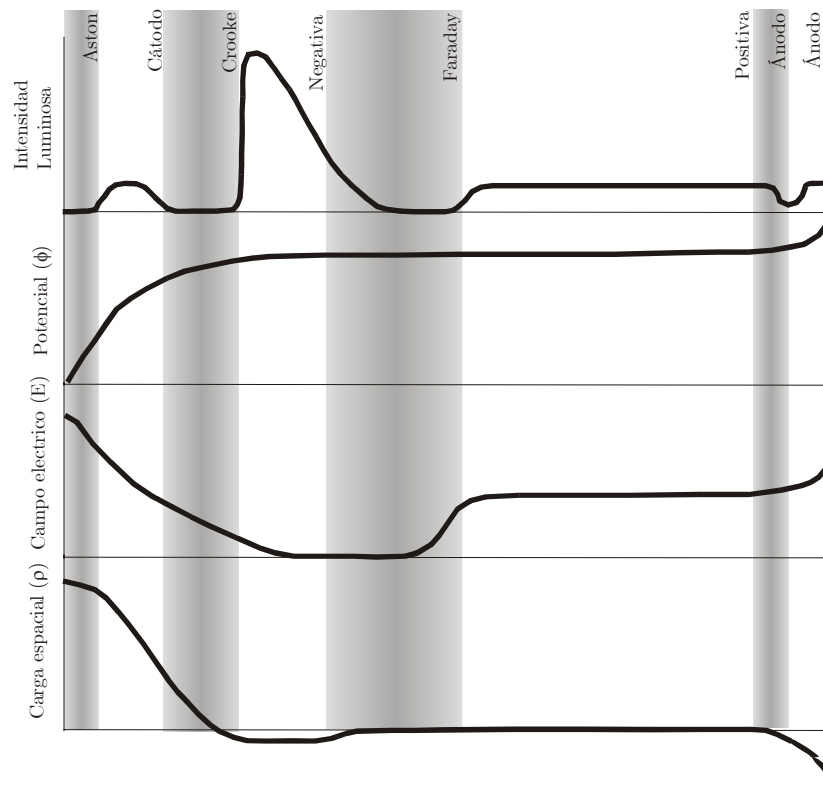


Figura 3.3: Patrón de emisión característico del plasma.

La descarga luminosa normalmente manifiesta una estratificación de zonas luminosas y oscuras [27]; la secuencia de estas zonas a lo largo de del tubo de descarga es mostrado en la figura 3.3. Las graficas muestran el comportamiento de la luminosidad, potencial, campo y carga espacial a lo largo de un tubo de descarga.

Podemos observar que cerca del cátodo, tanto el campo eléctrico como la carga espacial son muy grandes; conforme se alejan del cátodo estos valores van disminuyendo hasta llegar a la región de luminosidad negativa donde alcanzan sus valores más bajos. Esta zona esta constituida por las zonas oscuras de Aston y Crooke, así como por la zona luminosa del

cátodo; y toda esta región es conocida como la capa o cubierta del cátodo (*cathode layer*). El campo en la zona de luminosidad negativa y en parte de la zona de Faraday es muy débil y en algunas ocasiones puede llegar a ser ligeramente negativo. Al acercarse a la frontera entre la zona de Faraday y la zona de luminosidad positiva, el campo tiene un ligero aumento el cual permanece constante en toda la longitud de la columna positiva, con una ligera caída en las cercanías del ánodo.

Los electrones al ser extraídos del cátodo poseen energías menores a 1 eV, la cual no es suficiente para excitar un átomo, el resultado es la formación de una zona oscura conocida como zona de Aston. El campo acelera a estos electrones hasta alcanzar una energía suficiente para la excitación, con lo cual aparece la zona luminosa del cátodo. Dos, o hasta tres zonas luminosas del cátodo pueden formarse, correspondiendo cada una de ellas a diferentes niveles de excitación. Las regiones cercanas al cátodo corresponden a los niveles bajos de excitación y en consecuencia, las más alejadas corresponderán a los niveles altos de excitación.

Al dejar de excitar a los átomos la zona oscura del cátodo aparece; también conocida como zona Crooke. En esta región se realiza predominantemente la ionización de los átomos y consecuentemente muchos electrones son generados. Los iones recién creados se mueven mucho más lento y un gran espacio de carga positivo es acumulado. En esta región la corriente es transferida principalmente por iones.

Cerca del final de la capa del cátodo, el flujo de electrones comienza a ser ligeramente más grande, ya que muchos electrones son generados en esta región como resultado de los procesos de avalancha. Estos electrones tienen energías moderadamente altas, ya que estas se incrementan conforme se alejan del cátodo. Al salir de la capa del cátodo las energías de los electrones comienzan a decrecer conforme se alejan del cátodo, por lo cual, el destello negativo primero revela las líneas que son emitidas por los niveles excitación altos y posteriormente las correspondientes a los niveles bajos. Esto sucede exactamente en un orden inverso con respecto a la región luminosa del cátodo. Al alejarse del cátodo, los electrones disipan su energía, pero debido a que en esta zona el campo es débil no pueden ganar más energía y entonces el proceso de excitación comienza a ser menos frecuente.

En la zona oscura de Faraday el campo gradualmente se incrementa hasta alcanzar el

valor característico de la columna.

En la columna la energía promedio de los electrones es de $1-2\text{ eV}$. En esta región algunos de los electrones excitan a los átomos, con lo que se genera la luminosidad de la columna.

Finalmente en la región cercana al ánodo, los iones son repelidos pero los electrones son extraídos de la columna, generando así una región de carga espacial negativa; el campo acelera a los electrones y como resultado se obtiene la zona de luminosidad del ánodo.

3.4. Descarga luminosa RF

Una limitaciones de la descarga CD es la necesidad de que ambos electrodos sean metálicos para permitir la conducción de la corriente y hacer que la descarga se sostenga [23]. Este requerimiento limita la posibilidad de erosionar materiales aislantes, debido a que estos materiales pueden impedir la conducción de la corriente. Si consideráramos el caso en el cual el material aislante no cubre completamente la superficie de un electrodo metálico, posiblemente se podría mantener la descarga, pero como los aislantes acumulan carga, el proceso seria difícil de controlar.

Para solucionar este problema, podríamos considerar emplear una fuente de corriente alterna (CA) de baja frecuencia, con un periodo mucho mayor que el tiempo que le toma a las partículas del plasma alcanzar el equilibrio en el campo eléctrico oscilante. Para este análisis también podemos considerar que el electrodo no es un aislante. Con esto, la descarga CA es muy similar a la descarga CD, excepto que la corriente se invertirá cada medio ciclo. En cada medio ciclo, una capa será formada en el electrodo negativo y los iones serán acelerados a través de esta. Los iones, que son capaces de atravesar la capa en un tiempo corto comparado con el periodo de la corriente CA, pueden ganar cierta cantidad de energía. Así, los iones que impactan al electrodo tendrán una distribución de energías, la cual será aproximadamente igual al pico del voltaje CA [21],[23].

Considerando ahora que tenemos un aislante como electrodo, encontraremos que la corriente fluirá hasta que el aislante se cargue y en el siguiente ciclo el aislante será descargado, y la corriente fluirá en la dirección opuesta. El aislante se comportara como un capacitor que es cargado en direcciones alternantes por el plasma. Si la frecuencia CA es incrementada

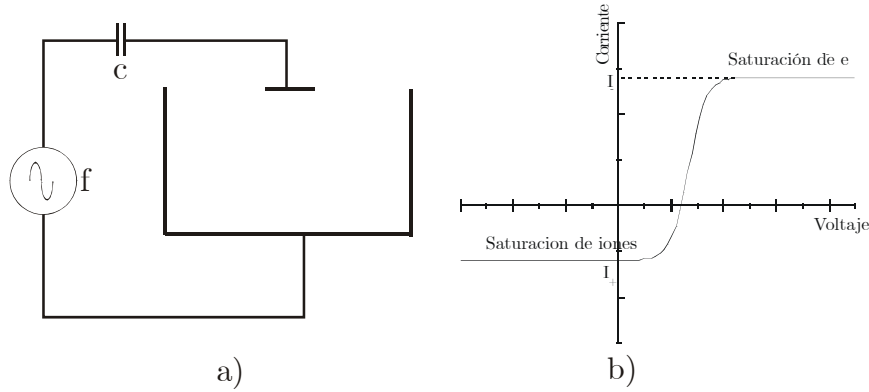


Figura 3.4: Izquierda: acople de un sistema RF; derecha: gráfica corriente-voltaje característica.

hasta el punto donde el tiempo de carga es mucho mayor que el periodo CA , la corriente fluirá durante el ciclo entero. En este caso, también encontraremos que se formaran las capas y que los iones serán acelerados por el campo, alcanzando a los electrodos con una distribución de energía aproximadamente con el valor del pico del voltaje [23].

A frecuencias de trabajo de 13.56 MHz, los iones que tienen mayor masa que los electrones, tienen demasiada inercia para responder al campo eléctrico instantáneo en la región de la capa, mientras que los electrones tendrán una respuesta mucho más rápida a las oscilaciones del campo. Debido a esta diferencia de movilidades surgirá un tiempo de polarización.

3.4.1. Auto-polarización y potencial del plasma

Para analizar el comportamiento del potencial del plasma, podemos partir considerando un sistema de descarga con pequeño electrodo conectado a una fuente RF a través del acople con un capacitor (ver imagen izquierda de la figura 3.4) [21]. La respuesta característica del plasma a un voltaje V se muestra en la figura 3.4. Debido a la mayor movilidad de los electrones, aparecerá un voltaje positivo como resultado de una mayor corriente de electrones. Si suponemos que se aplica una onda cuadrada con amplitud V_1 , cuando el voltaje aplicado sea V_1 , el potencial dentro del plasma será también V_1 . el capacitor será cargado por el flujo de la corriente de electrones, y descargara como se muestra en la figura

3.4. Cuando la fuente cambia de signo, el voltaje a través del plasma cae instantáneamente $\sim 2V_1$, después de lo cual el voltaje decae con el largo tiempo asociado con la alta resistencia de la corriente de iones. Como se observa en la figura, esto continua hasta que el tiempo promedio de la corriente de iones y la corriente de electrones son iguales, lo cual resulta en el tiempo de polarización negativa del electrodo [21],[23].

Implicito en esta derivación se encuentra el hecho de que el área de electrodo grande fue suficiente como para permitir que fluyera la corriente necesaria durante cada ciclo [23]. Es importante notar que las características de la descarga RF resultaron como consecuencia de utilizar un capacitor de acople y el hecho de que el área de uno de los electrodos es mucho más pequeña en comparación con la conexión a tierra formada por el otro electrodo y las paredes de la cámara; dando como resultado una configuración asimétrica, e induciendo de esta manera un potencial de polarización negativo en el electrodo pequeño.

Las capas formadas en una descarga RF se comportan como capacitares y la parte principal de la zona luminosa es bastante resistiva; tanto como la zona de luminosidad negativa y la columna positiva en una descarga CD. Basados en esto, Koenig y Maissel desarrollaron un circuito equivalente de la descarga RF, el cual provee de un simple y practico modelo para analizar la descarga.

Una estimación del potencial de polarización negativa, se puede estimar como sigue: los iones positivos de masa M provenientes del plasma y que atraviesan las zonas oscuras sin realizar alguna colisión, forman una región de carga espacial cerca del electrodo con una densidad de corriente j :

$$j = K \frac{V^{3/2}}{M^{1/2}d^2} \quad (3.1)$$

donde d es el espesor de la zona de carga espacial y K es una constante.

Suponiendo que la corriente total de iones es igual en ambos electrodos:

$$j_1 A_1 = j_2 A_2 \quad (3.2)$$

combinando estas ecuaciones tenemos:

$$\frac{A_1 V_1^{3/2}}{d_1^2} = \frac{A_2 V_2^{3/2}}{d_2^2} \quad (3.3)$$

La capacitancia a través del espacio oscuro es proporcional al área de los electrodos es inversamente proporcional al espesor del espacio oscuro. El voltaje RF es dividido capacitivamente entre dos capas cerca de los electrodos. Así tenemos que:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{A_2}{d_2} \frac{d_1}{A_1} \quad (3.4)$$

donde c_1 y c_2 son las capacitancias a través del espacio oscuro para cada electrodo. Combinando las ecuaciones 3.3 y 3.4, tenemos:

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^4 \quad (3.5)$$

Esto sugiere que la razón V_1/V_2 , es proporcional a la cuarta potencia de la razón inversa de áreas de los electrodos [21].

Capítulo 4

Sistemas de erosión catódica

Existen diferentes configuraciones del sistema de erosión catódica para la elaboración de películas delgadas, entre los cuales tenemos sistemas CD tipo diodo, radiofrecuencia (RF), magnetrón y reactivo [21],[23]. Cabe mencionar que cada una de estas configuraciones posee variantes, por ejemplo: la polarización directa (DC bias), así como combinaciones entre ellas como el RF-reactivo. Aquí sólo se realizará una breve descripción de estas configuraciones

4.1. *Sistema diodo CD*

Los plasmas generados con un sistema de dos electrodos es comúnmente conocido como sistema diodo y este se caracteriza por un flujo de iones que impactan el cátodo, donde es colocado el blanco, acompañados de un flujo de electrones que se mueven hacia el ánodo, sobre el cual es colocado el sustrato. La dirección que tiene el flujo de corriente en este arreglo da el nombre de diodo. Históricamente, los plasmas tipo diodo CD fueron los primeros en utilizarse para la deposición a través de la técnica erosión catódica; una de las ventajas que presenta este tipo de arreglo, es la posibilidad de crear una región de plasma uniforme utilizando un blanco con un área muy grande; lo cual permite obtener un región de erosión considerable. Una de las desventajas de este arreglo, es la necesidad de que el blanco del material a ser erosionado debe ser un conductor; ya que al emplear un material aislante se crearía una carga en la superficie del blanco, impidiendo así el bombardeo de los iones [23].

4.2. *Sistema de radiofrecuencia (RF)*

En 1965, Davidse y Maissel reportaron la deposición de películas de materiales aislantes utilizando un arreglo tipo diodo, en el cual utilizaron una fuente de radio frecuencia a 13.56 MHz [28]. Desde entonces muchas otras geometrías de este sistema se han utilizado y

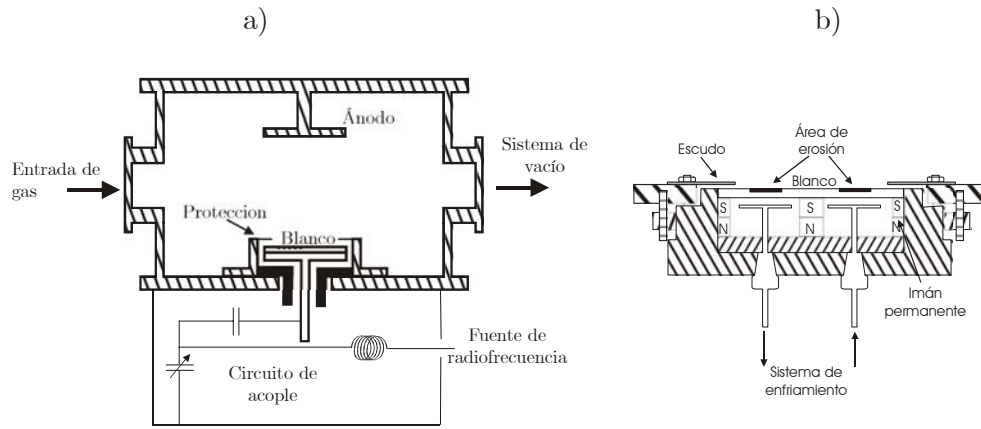


Figura 4.1: Configuración de un sistema de erosión catódica por radiofrecuencia y esquema de un cátodo tipo magnetrón.

en todas ellas hacen uso de la gran diferencia entre las movilidades de los iones y electrones para obtener una polarización negativa entre la superficie del material aislante y el plasma.

El modelo eléctrico del sistema tipo diodo fue propuesto por Koenig y Maissel, basado en la representación de este, a través de un arreglo de un capacitor en paralelo con un diodo y un resistor [29] (ver figura 4.1). En esta representación el diodo acarrea el flujo de la corriente de electrones durante cada ciclo positivo, el resistor representa la energía consumida por los iones y el capacitor representa la carga almacenada.

La geometría del sistema tipo diodo es una de las empleadas ampliamente en la deposición de películas delgadas, debido a su sencillez y la uniformidad de erosión que esta provee. Usualmente la frecuencia empleada en las erosiones suele ser de 13.56 MHz, la cual es proporcionada por una fuente de radio frecuencia que se encuentra conectada al cátodo y a una caja de acople la cual sirve para maximizar la potencia transferida. En muchos de los equipos modernos el generador de radio frecuencia se encuentra conectado al electrodo a través de un cable coaxial y debido a que la impedancia eléctrica de la descarga es usualmente más pequeña que la impedancia del cable, esta se debe ajustar con la caja de acople. El substrato puede ser colocado sobre una superficie aterrizada, típicamente a una distancia de 2 a 5 cm del cátodo, aunque esta puede ser incrementada. En la mayoría de los

sistemas el blanco se coloca sobre un electrodo de metal; este último posee una protección de metal aterrizada y separada de la superficie del electrodo unos 3 mm, para prevenir su erosión. Una gran cantidad de calor puede ser transferida a la superficie del blanco debido al bombardeo de los iones, así que es importante tener un sistema de enfriamiento adecuado. En casos extremos, en los cuales las potencias de trabajo son muy altas, la temperatura de la superficie del blanco puede exceder la temperatura de sublimación, dando como resultado la evaporación del blanco en lugar de ser erosionado.

Parte II

Antecedentes teóricos

Capítulo 5

Estructuras cristalinas

5.1. Geometría de los cristales

En un sólido, los átomos que lo constituyen pueden formar patrones regulares que se repiten en el espacio que lo conforma. Estos patrones pueden presentar ordenamiento de corto y largo alcance, lo cual es definitorio en la clasificación del tipo de material [30]-[32]. Los sólidos que presentan ordenamientos de corto alcance son conocidos como sólidos amorfos y forman estructuras con poca periodicidad geométrica. Por otro lado, los sólidos con ordenamiento de largo alcance (cristales) se caracterizan por una periodicidad casi perfecta en su estructura.

Debido a que los cristales presentan un mayor ordenamiento en su estructura, estos pueden ser representados por un conjunto de puntos ordenados en el espacio; donde cada punto se encuentra asociado con la posición de un átomo o conjunto de átomos en el cristal. De esta manera, si consideramos un arreglo tridimensional de puntos que se encuentran divididos por un conjunto de planos igualmente espaciados, se podrá observar la formación de una estructura constituida por la repetición de pequeñas celdas de igual forma y tamaño. Estas celdas son conocidas como celda unitaria y pueden ser descritas a través de un conjunto de tres vectores a , b , c que al trasladarse por cualquier múltiplo entero reproducen una región similar del cristal [30]-[33]. Estos vectores que definen la celda son llamados ejes cristalográficos de la celda y son descritos en términos de sus distancias (a , b , c) y los ángulos que estos vectores forman (α, β, γ).

La forma en la cual se arreglan los puntos en las redes cristalinas, puede producir que las celdas unitarias tengan diferentes formas. Si en una celda unitaria, consideramos solamente las longitud de los vectores y los ángulos que forman entre ellos, se tiene que existen 7 celdas diferentes; las cuales corresponden a los 7 sistemas cristalinos. En 1848 el cristalógrafo

francés Bravais considerando operaciones de traslación de la celda, demostró que existen 14 formas diferentes de arreglar los puntos en las redes cristalinas; de tal forma que cada punto tenga un medio circundante idéntico. Si además de aplicar la operación de traslación se consideran las operaciones de reflexión, rotación, inversión y rotación-inversión; se tiene que para los 7 sistemas cristalinos se obtienen 32 grupos puntuales y considerando las 14 estructuras de Bravais se obtienen 230 grupos espaciales [31]. En la tabla 5.1 se presentan los siete sistemas cristalinos con sus elementos de simetría representativos.

Sistema cristalino	Longitud axial y ángulos	Red de Bravais	Elemento característico de simetría
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple centrada en el cuerpo centrada en la cara	4 ejes de rotación triple
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple, centrada en el cuerpo	1 eje de rotación cuádruple
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple, centrada en la base, centrada en el cuerpo	3 ejes de rotación doble
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Simple	1 eje de rotación sextuple
Trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	1 eje de rotación triple
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple centrada en la base	1 eje de rotación doble
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple	Ninguno

Tabla 5.1: Clasificación de los siete sistemas cristalinos.

Una manera de determinar el grado de orden y periodicidad de un cristal, es a través del conjunto de planos que forman sus átomos. Estos planos son paralelos entre si y son definidos a través de los interceptos que tienen con los ejes de la celda unitaria. Cualquier número de planos puede ser indizado por un conjunto de números enteros hkl conocidos como índices de Miller; y estos se definen como: el recíproco de las intersecciones de los planos con los ejes cristalográficos. Generalmente los índices de Miller se escriben entre paréntesis (hkl) , lo cual denota una familia de planos; en el caso en el cual se tengan planos equivalentes estos serán escritos entre llaves $\{hkl\}$ [33].

Como se mencionó, estos planos son paralelos entre sí y un parámetro de gran importancia es la distancia que hay entre ellos, conocida como distancia interplanar. Esta distancia interplanar puede ser determinada a partir de los índices de Miller del plano y de los parámetros a, b, c correspondientes a la estructura. La relación entre la distancia interplanar y los parámetros de red varia para cada una de los sistemas cristalinos. La relación entre ellos se muestran en el Apéndice A

5.2. *Clasificación general de los cristales*

Como se vio anteriormente los cristales pueden ser clasificados de diferentes maneras, por ejemplo: considerando su estructura cristalina, sus propiedades ópticas, eléctricas, etc. En esta sección nos ocuparemos de clasificarlos de acuerdo al tipo de enlace los átomos del cristal. De esta manera podemos dividirlos en enlaces iónico, covalente, metálico y molecular [32].

Los cristales iónicos son aquellos en los que los electrones de valencia se transfieren de un átomo a otro, dando como resultado que el cristal se encuentre formado por iones positivos y negativos. Estos enlaces se caracterizan por que el tipo de interacción entre los átomos es de tipo electrostática. Las energías de enlace de los cristales iónicos son grandes por lo que estos presentan puntos de fusión muy altos, además de ser malos conductores a temperatura ambiente y transparentes en la región visible del espectro. Este tipo de cristales, por lo general, tiende a formar estructuras de empaquetamiento compacto.

A diferencia de los cristales iónicos, los cristales covalentes se caracterizan por compartir

electrones de valencia en lugar de transferirlos. En estos cristales, los electrones se concentran a lo largo de las líneas que unen a los átomos adyacentes y estas líneas tienden a ubicarse tetrahédricamente alrededor de cualquier átomo. Estos materiales son muy duros y quebradizos, con energías de enlace altas, presentando puntos de fusión y ebullición elevados. La conductividad eléctrica de estos materiales es muy sensible a presencia de impurezas y suele elevarse con el incremento de la temperatura. Estos cristales son transparentes a longitudes de onda largas y opacos para longitudes de onda corta.

Los cristales metálicos se caracterizan por una alta conductividad eléctrica y térmica debido a que en estos materiales se tiene la presencia de electrones libres. Debido a su alta conductividad eléctrica presentan altos coeficientes de reflexión y absorción. Las energías de enlace de estos cristales suelen ser bajas, como en el caso de metales alcalinos, con puntos de fusión y ebullición relativamente bajos; aunque también presentan energías de enlace altas con puntos de fusión altos.

En los cristales moleculares los enlaces se originan por las fuerzas bipolares entre los átomos o moléculas del cristal. Las fuerzas de enlace que se originan entre las interacciones bipolares se conocen como fuerzas de van der Waals, las cuales son débiles y disminuyen con el inverso de la sexta potencia de la distancia entre los dipolos. Estos cristales se caracterizan por tener energías de enlace reducidas, puntos de fusión y ebullición bajos y conductividades muy bajas.

5.3. Difracción de Rayos X

En 1895, Wilhelm Roentgen observó que al desacelerar rápidamente una partícula altamente energética, se producía una radiación con bastante poder de penetración sobre la materia; la cual nombro Rayos X, por desconocer la naturaleza de esta radiación [33]. En 1912 von Laue predijo que, si los cristales estuvieran compuestos de átomos regularmente espaciados, estos podrían actuar como centros de dispersión, considerando que los Rayos X fueran ondas electromagnéticas con longitudes de onda comparables a las distancias interatómicas del cristal. Pocos años después W. L. Bragg, a base de un modelo simple, propuso que si un cristal se encuentra formado por planos paralelos de iones, espaciados una distan-

cia d entonces los Rayos X podrían ser reflejados especularmente por los planos del cristal y que los máximos de difracción se encontrarían cuando los haces reflejados interfirieran constructivamente [30]-[33].

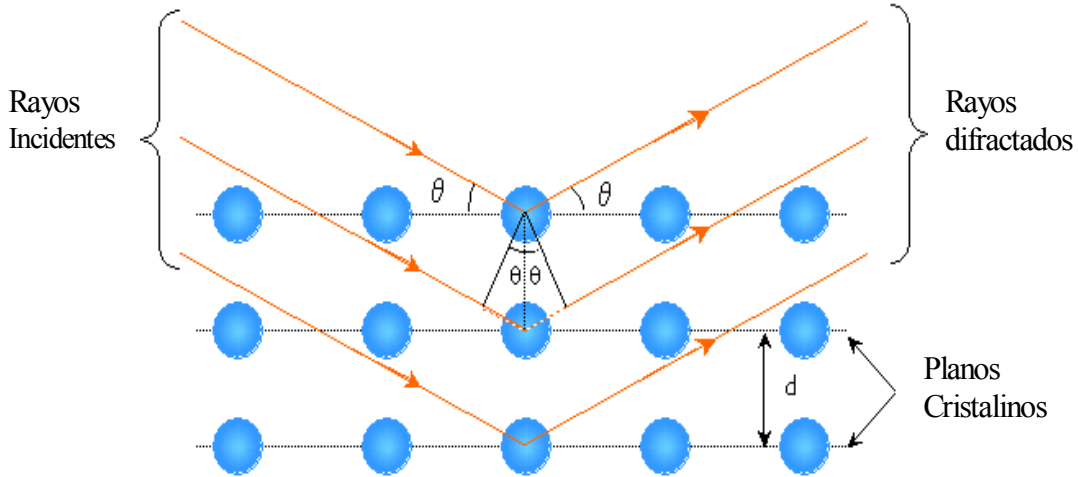


Figura 5.1: Diagrama esquemático de la difracción de rayos X en planos adyacentes de una estructura cristalina.

La figura 5.1 representa el caso en el cual un haz de Rayos X incide sobre una muestra. Considerando el caso particular cuando el haz incidente esta formado por ondas planas en fase y orientadas a un ángulo θ , relativo a los planos cristalinos y si las dos ondas son reflejadas por los planos del cristal, entonces dos situaciones pueden ocurrir:

- Las dos ondas pueden estar en fase, como se muestra en la figura, en este caso un reforzamiento puede ocurrir y fuertes haces reflejados pueden presentarse
- Las ondas pueden estar fuera de fase, no habrá interferencia constructiva y se obtendrá un haz reflejado muy débil.

para el caso 1, la diferencia de camino óptico (POD) es un número entero de longitudes de onda. Entonces $PD = OD = OL \sin \theta$, $2OL \sin \theta = n\lambda$. Sin embargo, OL es el espacio interplanar $d(hkl)$. Así, para tener una reflexión se debe tener que:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5.1)$$

la cual es conocida como ley de Bragg. Es importante mencionar que la reflexión de Bragg solamente podrá ocurrir para $\lambda \leq 2d$. En el caso de los cristales, las dimensiones de sus parámetros de red son del orden de Å y en consecuencia las longitudes de onda deben ser muy pequeñas. [30]-[33].

5.3.1. Condiciones de Laue

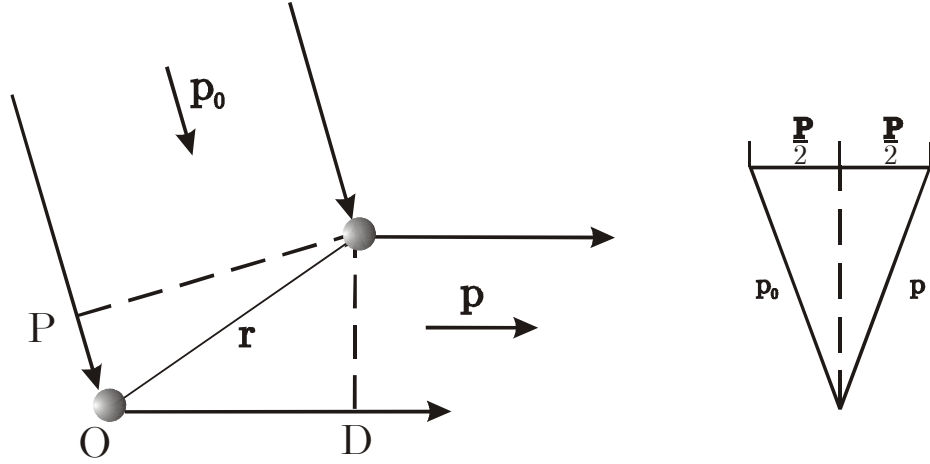


Figura 5.2: Imagen izquierda: diferencia de caminos ópticos de dos rayos dispersados por dos puntos separados una distancia $\mathbf{r}$. Imagen derecha: relación geométrica entre $\mathbf{p}_0$, $\mathbf{p}$ y $\mathbf{P}$.

Como forma alternativa, el fenómeno de difracción puede ser considerado en términos de la dispersión por átomos individuales. Esta aproximación tiene la ventaja de que puede ser utilizada para describir cualitativamente la difracción en términos de la red recíproca. La figura 5.2 muestra que para el caso en el que los átomos O y L donde la posición de L relativa al origen O puede ser descrita en términos del vector $\mathbf{r}$. Las ondas incidente y dispersada ahora pueden ser descritas en términos de los vectores unitarios $\mathbf{p}_0$ y $\mathbf{p}$, respectivamente. Una vez más las ondas dispersadas estarán en fase si la diferencia de camino óptico es un número entero de longitudes de onda. Podemos escribir la distancia PO en notación vectorial

como $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}_0$ y OD como $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$, es decir $POD = \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} - \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}_0 = \mathbf{r} \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)$. Definiendo un vector de dispersión $\mathbf{P} = \mathbf{p} - \mathbf{p}_0$ tenemos:

$$POD = \mathbf{r} \cdot \mathbf{P} = n\lambda \quad (5.2)$$

la relación entre $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}_0$, $\mathbf{P}$ puede ser descrita en términos de triangulo mostrado en la figura 5.2 en la en la cual todos los vectores han sido normalizados, dividiendo entre la longitud de onda λ [31].

Es conveniente describir la posición de cada átomo en relación con los ejes del cristal en lugar del vector $\mathbf{r}$. Por lo tanto, podemos escribir $\mathbf{r} \cdot \mathbf{P}$ como $\mathbf{P} \cdot \mathbf{a}$, $\mathbf{P} \cdot \mathbf{b}$ y $\mathbf{P} \cdot \mathbf{c}$. cada una de estas componentes debe ser un valor entero de λ y podemos expresar la ecuación 5.2 como:

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{a} = h\lambda \quad (5.3)$$

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{b} = k\lambda \quad (5.4)$$

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{c} = l\lambda \quad (5.5)$$

Donde h , k y l son enteros. Las ecuaciones 5.3-5.5 son conocidas como las condiciones de Laue, las cuales deben ser satisfechas para que exista fuerte difracción y son equivalentes a la ley de Bragg.[30]-[31].

5.3.2. La red recíproca

La red recíproca es importante debido a que puede ser utilizada como una herramienta para simplificar considerablemente la interpretación de los patrones de difracción [30]-[33]. La red recíproca se deriva directamente de las condiciones de Laue descritas en la ecuación 5.3-5.5 por que su solución es:

$$\frac{\mathbf{P}}{\lambda} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (5.6)$$

donde $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ y $\mathbf{c}^*$ son vectores definidos como $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1$ y $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a}$, etc. = 0.

La red recíproca tiene las siguientes dos propiedades:

- el vector $\mathbf{g}(hkl)$ a el punto (hkl) de la red recíproca es normal al plano (hkl) de la estructura cristalina
- la magnitud de $\mathbf{g}(hkl)$ es $\frac{1}{d(hkl)}$ donde $d(hkl)$ es la distancia interplanar de la familia de planos (hkl)

el primer punto puede ser probado con referencia a un plano (hkl) en un cristal, cortando los ejes del cristal A , B y C [30]. Entonces de la definición de los índices de Miller el plano (hkl) intersecta los ejes a una distancia a/h , b/k y c/l . considerando el vector $\mathbf{AB}$

$$\frac{\mathbf{a}}{h} + \mathbf{AB} = \frac{\mathbf{b}}{k} \text{ entonces } \mathbf{AB} = \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \quad (5.7)$$

el producto escalar $\mathbf{g} \cdot \mathbf{AB}$ será cero si $\mathbf{g}$ es perpendicular a $\mathbf{AB}$.

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{AB} = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h}\right) \quad (5.8)$$

evaluando podemos encontrar $\mathbf{g} \cdot \mathbf{AB} = 0$. Puesto que este producto es cero, $\mathbf{g}$ debe ser normal a $\mathbf{AB}$.

Para probar la relacion recíproca entre $\mathbf{g}$ y d , tomemos $\mathbf{n}$ como un vector unitario en la direccion de $\mathbf{g}$:

$$D = ON = \left(\frac{\mathbf{a}}{h}\right) \cdot \mathbf{n} \quad (5.9)$$

pero

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{g}}{|\mathbf{g}|} \quad (5.10)$$

$$d = \left(\frac{\mathbf{a}}{h}\right) \cdot \left(\frac{\mathbf{g}}{|\mathbf{g}|}\right) = \frac{\mathbf{a}}{h} \cdot \frac{h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*}{|\mathbf{g}|} = \frac{1}{|\mathbf{g}|} \quad (5.11)$$

Así hemos definido la red recíproca como un arreglo de puntos, cada punto corresponde a un plano particular (hkl) .

Capítulo 6

Estados de energía

La conductividad eléctrica en los materiales depende del número de electrones disponibles para participar en el proceso de conducción. Sin embargo, no todos los electrones en los átomos pueden ser acelerados por la presencia de un campo eléctrico; la cantidad de electrones que puede participar en la conducción eléctrica de un material se encuentra relacionada con la estructura de sus bandas de energía y la manera en la cual estas bandas pueden ser ocupadas por electrones [30]-[32].

Los sólidos se encuentran formados por un gran número de átomos, inicialmente separados unos de otros que subsecuentemente se aproximan entre si para formar enlaces. Mientras los átomos se encuentran separados a distancia relativamente grandes, sus niveles de energía corresponden al de un átomo aislado. Conforme los átomos comiencen a acercarse entre si, sus electrones serán perturbados por la presencia de los electrones y el núcleo de los átomos adyacentes. Esta influencia será tal que cada estado atómico será dividido en una serie de estados electrónicos estrechamente espaciados, los cuales dan lugar a la formación de bandas de energía. Los estados de energía en cada una de estas bandas son discretos a pesar de que la diferencia entre los estados adyacentes es extremadamente pequeña. Cada uno de estos estados de energía podrá ser ocupado solamente por dos electrones de espín opuesto, satisfaciendo así el principio de exclusión de Pauli [32].

6.1. Aproximación a un potencial periódico infinito

Como se menciono anteriormente los estados de energía permitidos presentan asignación de energías bien definidas, por lo cual es importante describir como se encuentran distribuidos los estados permitidos en el espacio de momentum.

Una aproximación de la interacción de los electrones con una estructura periódica puede realizarse utilizando el modelo de Kroning-Penney [32]. En este modelo se utiliza un poten-

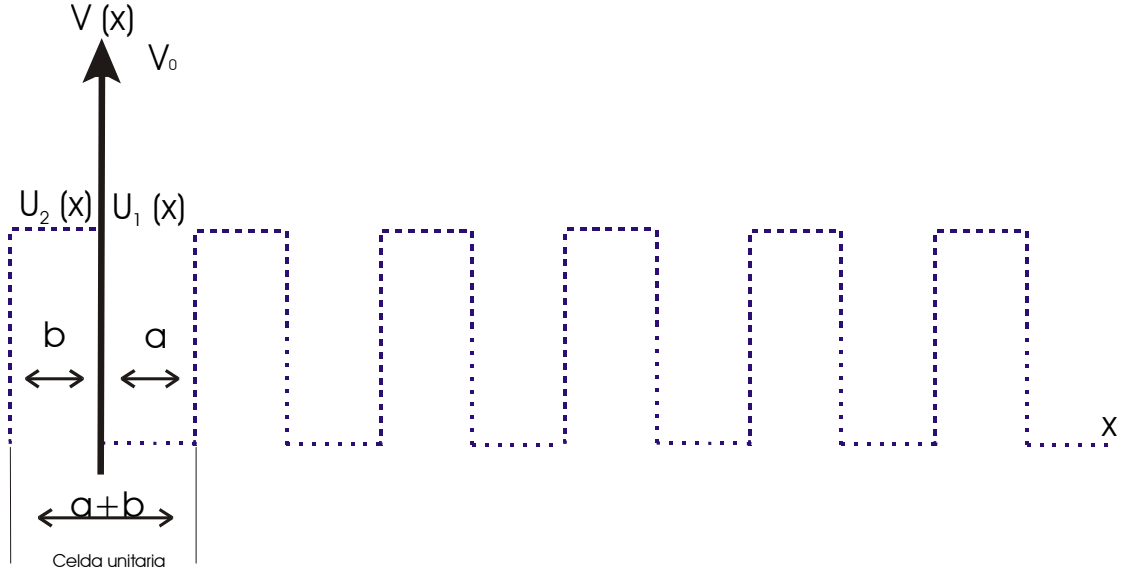


Figura 6.1: Potencial periódico, utilizado por Kronig & Penney para ilustrar las características generales del comportamiento cuántico de los electrones en estructuras periódicas.

cial periódico infinito unidimensional, como el mostrado en la figura 6.1. Las funciones de onda asociadas con este modelo pueden obtenerse resolviendo la ecuación de Schrodinger para un electrón en un potencial periódico $V(x)$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (\epsilon - V(x)) \psi(x) = 0 \quad (6.1)$$

las funciones de onda deben de tener la forma de una onda plana en función del tiempo con la periodicidad de la estructura, por lo cual las podemos expresar como:

$$\psi(x) = e^{ikx} u(x) \quad (6.2)$$

sustituyendo (6.2) en (6.1), encontramos que la función $u(x)$ debe satisfacer

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} - \left(k^2 - \alpha^2 + \frac{2m}{\hbar^2} V(x) \right) u(x) = 0 \quad (6.3)$$

donde $\alpha = (2m\frac{\epsilon}{\hbar^2})^{1/2}$.

Para el potencial de la figura 6.1, debemos tener que

$$\frac{d^2 u_1}{dx^2} + 2ik \frac{du_1}{dx} - (k^2 - \alpha^2) u_1(x) = 0 \quad 0 < x < a \quad (6.4)$$

$$\frac{d^2 u_2}{dx^2} + 2ik \frac{du_2}{dx} - (k^2 - \beta^2) u_2(x) = 0 \quad -b < x < 0 \quad (6.5)$$

donde $u_1(x)$ representa el valor de $u(x)$ en el intervalo $0 < x < a$ y $u_2(x)$ el valor de $u(x)$ en el intervalo $-b < x < 0$, en donde $\beta = \left(2m \frac{(\epsilon - V_0)}{\hbar^2}\right)^{1/2}$, al resolver las ecuaciones diferenciales (6.4) y (6.5) se obtiene:

$$u_1(x) = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x} \quad 0 < x < a \quad (6.6)$$

$$u_2(x) = Ce^{i(\beta-k)x} + De^{-i(\beta+k)x} \quad -b < x < 0 \quad (6.7)$$

donde A, B, C y D son constantes arbitrarias y la cantidad β es puramente imaginaria para $0 < \epsilon < V_0$.

Las condiciones de continuidad para la función de onda ψ , y su derivada en $x = a$ y $x = -b$, requiere que la función $u(x)$ satisfaga las condiciones dadas para la ecuación (6.2). Aplicando estas condiciones de frontera encontramos que los coeficientes A, B, C y D , pueden ser determinados de la solución de un conjunto de cuatro ecuaciones lineales homogéneas. Resolviendo las cuatro ecuaciones, por medio de un determinante, se puede expresar la solución como:

$$-\frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \text{sen}(\alpha a) \text{sen}(\beta b) + \cos(\alpha a) \cos(\beta b) = \cos k(a + b) \quad (6.8)$$

en el rango $0 < \epsilon < V_0$.

La ecuación 6.8 puede ser expresada en una forma ligeramente diferente tomando $\beta = i\gamma$ y considerando que $\cos(ix) = \cosh(x)$ y $\text{sen}(ix) = \text{senh}(x)$, por lo que la ecuación (6.8) se puede escribir como:

$$\frac{\gamma^2 - \alpha^2}{2\alpha\gamma} \text{senh}(\gamma b) \text{sen}(\alpha a) + \cosh(\gamma b) \cos(\alpha a) = \cos k(a + b) \quad (6.9)$$

donde γ es una cantidad real positiva en el intervalo $0 < \epsilon < V_0$, exactamente como β en el intervalo $V_0 < \epsilon < \infty$. Entonces podemos utilizar la ecuación (6.8) cuando $V_0 < \epsilon < \infty$ y la ecuación (6.9) cuando $0 < \epsilon < V_0$.

Es posible escribir el lado izquierdo de la ecuación (6.8) y (??) en la forma $K_3 \text{sen}(\alpha a - \delta)$; donde $K_3 = (K_1^2 + K_2^2)^{1/2}$ y $\delta = \frac{K_1}{K_2}$. De esta manera estas ecuaciones se pueden escribir como:

$$\left[1 + \frac{(\alpha^2 - \beta^2)^2}{4\alpha^2\beta^2} \text{sen}^2(\beta b) \right]^{1/2} \cos(\alpha a - \delta) = \cos k(a + b) \quad (6.10)$$

donde

$$\tan \delta = -\frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \tan(\beta b) \quad V_0 < \epsilon < \infty$$

y

$$\left[1 + \frac{(\alpha^2 + \gamma^2)^2}{4\alpha^2\gamma^2} \text{senh}^2(\gamma b) \right]^{1/2} \cos(\alpha a - \delta) = \cos k(a + b) \quad (6.11)$$

con

$$\tan \delta = \frac{\alpha^2 + \gamma^2}{2\alpha\gamma} \tan(\gamma b) \quad 0 < \epsilon < V_0$$

de estas expresiones está claro, que en ambos casos, el lado izquierdo tiene la forma de una función coseno con factor modulado; cuya amplitud es invariablemente mayor que la unidad. El valor de este factor modulador es un máximo para $\alpha = 0$, y se aproxima a la unidad en el límite de grandes energías, donde $\alpha \cong \beta$.

Al graficar el lado izquierdo de las ecuaciones (6.10) y (6.11) en función de la energía, se obtiene la grafica mostrada en la figura 6.2. Cuando la ordenada de la curva se mantiene entre $+1$ y -1 , existen valores reales para $\vec{k}$ correspondiendo a funciones de onda físicamente posibles. En algunos intervalos $\vec{k}$ puede ser complejo y en estos intervalos no se presenta un buen comportamiento físico de las funciones de onda, por lo que estas energías son prohibidas. En la figura 6.2 se encuentran representadas por las regiones sombreadas.

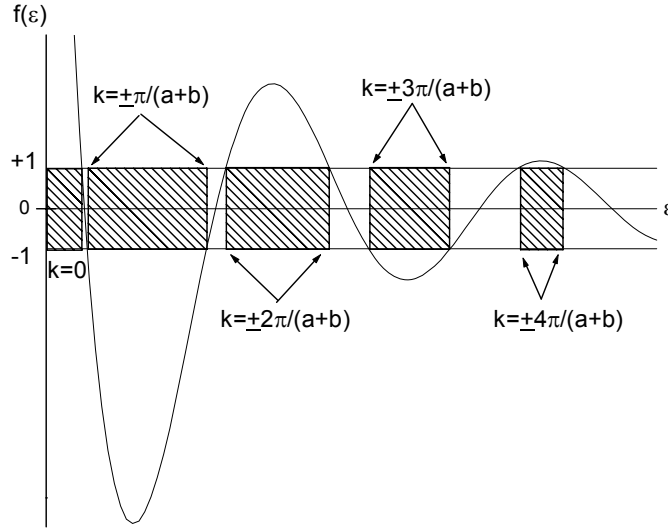


Figura 6.2: Gráfica de las funciones del lado izquierdo en la ecuaciones 6.10 y 6.11 versus la energía. Las regiones sombreadas muestran las bandas de energía prohibida, donde los valores de k son complejos. Las regiones sin sombread corresponden a los valores reales de k .

Estas regiones usualmente son referidas como bandas de energías permitidas y prohibidas, donde el grupo de valores de energías prohibidas en estas bandas es una de las más importantes características del comportamiento de los electrones dentro de una estructura cristalina periódica [32].

Las bandas de energía prohibida y permitidas deben ser asignadas de acuerdo al esquema mostrado en la figura 6.2. Como se puede observar, para grandes energías aparentemente la función $\epsilon(k)$ se aproxima a la relación de electrón libre

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6.12)$$

y a estas energías, las bandas permitidas llegan a ser muy anchas y las regiones prohibidas bastante estrechas.

Capítulo 7

Conductividad

Consideremos a $\mathbf{E}$ como un campo eléctrico externo estático, que es aplicado a un semiconductor. Asumiendo que no existen perdidas, así como también que el semiconductor contiene solamente electrones libres y tomando a Φ como el potencial eléctrico asociado con el campo aplicado [34]. La ecuación de onda para la evolución en el tiempo de un electrón dentro de un semiconductor bajo la influencia del potencial eléctrico Φ , está dado por:

$$(H_0 - e\Phi) \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (7.1)$$

donde H_0 es el Hamiltoniano del electrón, e es la magnitud de la carga eléctrica y $\Psi(\vec{r}, t)$ es la función de onda para el electrón en presencia de un campo externo. Ya que Φ es pequeño y no varía rápidamente en el espacio podemos utilizar la aproximación de la masa efectiva para resolver la ecuación (7.1). En esta aproximación se buscan las soluciones no estacionarias que producen una corriente en respuesta a un campo aplicado. Esto requiere que el valor de $e\mathbf{v}$ sea evaluado, donde $\mathbf{v}$ es el operador de velocidad del electrón. El operador de densidad de corriente está definido como:

$$\mathbf{j} = ne\mathbf{v} \quad (7.2)$$

donde n es la densidad de electrones. Por simplicidad consideraremos que el electrón está en una banda de conducción isotrópica y no degenerada con la mínima energía en el centro ($k = 0$) y una dispersión dada por:

$$E_c(\vec{k}) = E_c(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (7.3)$$

donde m^* es la masa efectiva. Esta suposición es válida para electrones en semiconductores de banda directa. Ahora, podemos argumentar que el efecto de la red del potencial cristalino sobre el movimiento del electrón dentro del semiconductor causa cambios de la masa en el espacio libre a m^* . Esto sugiere que como una simple aproximación podemos describir el

movimiento de un electrón en un campo eléctrico externo por la ecuación de movimiento:

$$m^* \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) = -e\mathbf{E} \quad (7.4)$$

donde $\mathbf{r}$ es la posición del electrón. La ecuación (7.4) es considerada quasi-clásica debido al concepto de masa efectiva para el movimiento del electrón que a sido derivada de la mecánica cuántica.

Se ha establecido que el movimiento de cualquier carga q puede ser derivado a través de la mecánica clásica. Como la velocidad se incrementa, el termino de retardación $(m^*/\tau) (d\mathbf{r}/dt)$ también se incrementa; eventualmente el termino de retardación se puede cancelar debido a $\mathbf{E}$ y al estado estacionario en el cual la carga no tiene aceleración [34]. En el estado estacionario la velocidad de carga es conocida como velocidad de arrastre $\mathbf{v}_d$. Esta es obtenida de la ecuación (7.4), considerando el termino de aceleración igual a cero y denotando por q a la carga electrónica $-e$:

$$\mathbf{v}_d = q\mathbf{E} \frac{\tau}{m^*} \quad (7.5)$$

la densidad de corriente en el estado estacionario esta relacionada con $\mathbf{v}_d$ por:

$$\mathbf{j} = nq\mathbf{v}_d \quad (7.6)$$

combinando las ecuaciones (7.5) y (7.6) obtenemos una expresión para la densidad de corriente

$$\mathbf{j} = nq^2\mathbf{E} \frac{\tau}{m^*} \quad (7.7)$$

El tensor de conductividad de segundo orden esta definido por:

$$\mathbf{j} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E} \quad (7.8)$$

para el caso de una banda de conducción isotrópica, $\boldsymbol{\sigma}$ es la diagonal del tensor con todos elementos de la diagonal dados por:

$$\sigma = nq^2 \frac{\tau}{m^*} \quad (7.9)$$

donde σ depende de q^2 . Los semiconductores difieren de los metales en que sus densidades de carga pueden ser variadas por cambios de la temperatura o de la concentración del dopante.

Por lo tanto, es necesario definir un factor con la dependencia de σ o n . Este puede ser definido como la movilidad de las cargas μ como:

$$\mathbf{v}_d = \mu \mathbf{E} \quad (7.10)$$

combinando las ecuaciones (7.5) y (7.10) obtenemos:

$$\mu = q \frac{\tau}{m^*} \quad (7.11)$$

para un semiconductor, que contenga electrones libres y huecos, el valor de σ esta definido por:

$$\sigma = e(n_e \mu_e + n_h \mu_h) \quad (7.12)$$

donde los subíndices e y h se refieren a los electrones y huecos respectivamente.

Parte III

Detalles Experimentales

Capítulo 8

Limpieza de substratos

En los procesos de crecimientos de películas delgadas un elemento importante y que siempre hay que tener en cuenta es la morfología y la limpieza de la superficie sobre la cual la película será depositada. Si la superficie no es uniforme, quizás la película depositada sea inhomogénea. Uno de los objetos de la limpieza y el tratamiento de la superficie (generalmente a través de un ataque químico) es modificar la superficie con el fin de prepararla para la nucleación y crecimiento de los átomos depositados.

En este trabajo las películas fueron depositadas sobre vidrio cornig, $Si(100)$ y $Si(111)$. Los substratos de Si fueron empleados para la cuantificación de los elementos ya que como se emplearía oxígeno como gas reactivo durante el proceso de deposito, era importante minimizar cualquier alteración de los datos obtenidos por *EDS*.

A continuación se presenta el procedimiento seguido para la limpieza y al ataque químico que se utilizo para preparar los substratos empleados.

Limpieza de vidrio

Desengrasado de substratos

1. Los substratos fueron lavados con esponja, teniendo cuidado de no rayar la superficie, enjuagados con agua destilada y secados con nitrógeno.
2. Una vez secos, los substratos fueron introducidos en una mezcla de xileno, acetona y etanol (en una proporción 1 : 1 : 1) y puestos en ultrasonido por 10 min. Para enjuagarlos se colocaron en el ultrasonido por 5 min en acetona y posteriormente otros 5 min en etanol; y por ultimo secados con nitrógeno.

Ataque químico

1. Los substratos fueron inmersos en una solución de ácido nítrico con agua destilada (1 : 3) y puestos a ebullición durante 3 h.
2. Posteriormente fueron enjuagados con agua destilada y secados con nitrógeno.

Limpieza de Silicio

La grasa de las obleas de *Si* fue removida siguiendo el paso 2, para el desengrasado del vidrio.

1. Para eliminar los compuestos orgánicos se introdujeron en la solución *RCA1* y fueron calentados a 90 °C durante 20 min, posteriormente enjuagados con agua destilada.
2. La eliminación de los metales en la superficie las obleas fueron inmersas en la solución *RCA2* y calentadas por 20 min y enjuagadas con agua destilada.
3. Por último para remover el óxido nativo de la superficie de las obleas se sumergieron en una solución de ácido fluorhídrico al 10 % y se enjuagaron con agua destilada.

Tanto las obleas como los substratos de vidrio fueron guardadas en etanol hasta el momento en el cual iban a ser empleadas para evitar su contaminación.

Capítulo 9

Parámetros de crecimiento

Para la elaboración de las películas se utilizó un blanco de Cu con 99.99 % de pureza (Plasma Science) y un blanco de $CdTe$, el cual fue preparado prensando polvos de $CdTe$ con 99.99 % de pureza (Aldrich). Ambos blancos de un diámetro de 2 pulgadas.

Las películas fueron crecidas sobre sustratos de vidrio portaobjetos, así como sobre obleas de silicio (111) y (100). La intención de crecer material sobre las obleas de Si fue la de poder cuantificar la composición química en las muestras, y evitar así la detección del oxígeno en los sustratos de vidrio. En todos los crecimientos las obleas de Si fueron colocadas en los extremos del vidrio portaobjetos.

Durante el crecimiento de las películas la distancia entre blanco y sustrato fue de 8cm para cada uno de los cañones. La figura 9.1 muestra un esquema del sistema de erosión catódica empleado para elaborar nuestras películas.

Para todos los crecimientos la cámara fue evacuada hasta alcanzar una presión base de $\sim 10^{-6}$ torr. Una vez alcanzada esta presión se procedía a calentar los sustratos hasta alcanzar la temperatura de crecimiento (ver tablas para temperaturas de sustrato (T_S) empleadas en cada una de las series); posteriormente se daba tiempo al sistema de recuperar otra vez la presión base.

Los gases empleados fueron O_2 y Ar , los cuales se introdujeron en la cámara de manera independiente. En el caso del Ar se fijó un flujo de 12sccm para todos los crecimientos, mientras que el flujo de oxígeno se varió en las diferentes series (las tablas correspondientes de cada serie indican los flujos de oxígeno empleados).

Antes de realizar los crecimientos se elaboraron curvas de calibración del sistema para los blancos de Cu y $CdTe$, para lo cual se erosionaron cada uno de los blancos variando la potencia de erosión para obtener un gráfico de potencia vs razón de erosión. La figura ?? muestra las gráficas obtenidas para cada uno de los blancos. La elaboración de estas curvas



Figura 9.1: Arreglo del sistema de erosión catódica utilizado para el crecimiento de las películas.

permitió estimar la potencia que se emplearía para erosionar cada uno de los blancos, considerando obtener espesores entre 1 y 2 micras. Para el blanco de $CdTe$ la potencia de erosión se fijó en 35 W, mientras que para el blanco de Cu ésta fue variada en el rango de 0 – 70 W.

Debido a que se elaboraron varias series, a continuación se presentan en las tablas algunos de los parámetros empleados en cada una de las series elaboradas. La tabla 9.1 muestra las condiciones empleadas en los crecimientos de la serie de $CdTe$ variando temperatura de sustrato.

La tabla 9.2 da una breve descripción de los detalles experimentales empleados en la elaboración de las películas de $CdTe : O$.

Para el crecimiento de las series que llevarían oxígeno y Cu se decidió cambiar de posición el controlador de flujo de oxígeno, esto con la intención de que el flujo fuera más homogéneo durante el depósito; ya que en la configuración anterior la entrada de este gas se encontraba muy cerca de la región de evacuación del sistema. Un parámetro más que se varió fue

Muestra	Substrato	Temperatura de substrato	Flujo Ar
A1	Vidrio	Temp. ambiente	12sccm
A2	Si(111)	Temp. ambiente	
A3	Si(100)	Temp. ambiente	
A4	Vidrio	400 °C	
A5	Si(111)	400 °C	
A6	Si(100)	400 °C	

Tabla 9.1: Parámetros de crecimiento de muestras variando temperatura de substrato T_s

	flujo O_2	Presión O_2	Tiempo	Temperatura
Muestra	(sccm)	10^{-5} torr	de crecimiento	de substrato
B1	3	6.7	35 min	400 °C
B2	5	7.1		
B3	7	7.9		
B4	8	9.2		
B5	9	9.8		
B6	9.5	9.7		
B7	10	10		
B8	10.5	10		
B9	11	10		

Tabla 9.2: Parámetros empleados en la elaboración de películas de $CdTe : O$.

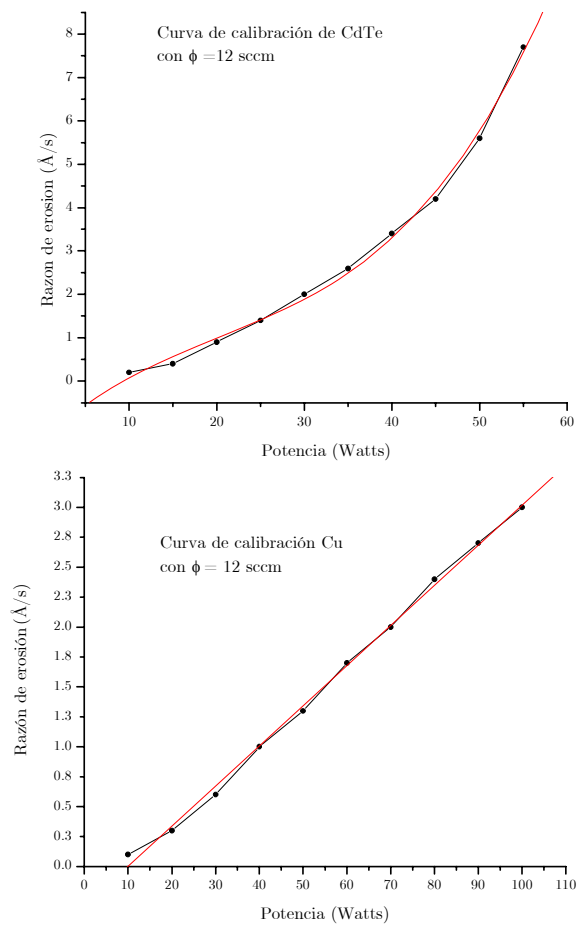


Figura 9.2: Curvas de calibración para los blancos de $CdTe$ y Cu .

T_s , debido a que las primeras muestras a 400°C (crecidas con Cu) no presentaron buena homogeneidad, por lo que la temperatura empleada en estos crecimientos se bajo a 350°C . La primera serie que se elaboro fue con un flujo de oxígeno de 11sccm , y posteriormente se emplearon flujos de 13, 15 y 17sccm . Los parámetros de crecimiento de estas series son mostrados en las tablas 9.3 a 9.6.

	Potencia de	Presión O_2	Temperatura	Tiempo de
Muestra	erosión de Cu (W)	10^{-4} torr	T_s	crecimiento
C1	00	1.3	350 °C	35 min
C2	10	1.4		
C3	20	1.2		
C4	30	1.4		
C5	40	1.4		
C6	50	1.4		
flujo $O_2 = 11sccm$				

Tabla 9.3: Parámetros empleados en la elaboración de películas de $CuCdTeO$ con flujo de oxígeno de $11sccm$.

	Potencia de	flujo O_2	Presión O_2	Tiempo	Temperatura
Muestra	erosión de Cu (W)	($sccm$)	10^{-5} torr	de crecimiento	de substrato
D1	00	13	5.7	35 min	350 °C
D2	10		5.5		
D3	20		5.6		
D4	30		5.5		
D5	40		5.6		
D6	50		5.6		
D7	60		5.7		
D8	70		5.6		

Tabla 9.4: Parámetros empleados en la elaboración de películas de $CuCdTeO$ con flujo de oxígeno de $13sccm$.

	Potencia de	flujo O_2	Presión O_2	Tiempo	Temperatura
Muestra	erosión de Cu (W)	($sccm$)	10^{-4} torr	de crecimiento	de sustrato
E1	00	15	1.7	35 min	350 °C
E2	10		1.7		
E3	20		1.7		
E4	30		1.8		
E5	40		1.8		
E6	50		1.7		
E7	60		1.7		
E8	70		1.8		

Tabla 9.5: Parámetros empleados en la elaboración de películas de $CuCdTeO$ con flujo de oxígeno de $15sccm$.

	Potencia de	flujo O_2	Presión O_2	Tiempo	Temperatura
Muestra	erosión de Cu (W)	($sccm$)	10^{-4} torr	de crecimiento	de sustrato
F1	00	17	1.9	35 min	350 °C
F2	10		1.7		
F3	20		1.8		
F4	30		1.8		
F5	40		1.8		
F6	50		1.8		
F7	60		1.8		
F8	70		1.9		

Tabla 9.6: Parámetros empleados en la elaboración de películas de $CuCdTeO$ con flujo de oxígeno de $17sccm$.

Capítulo 10

Técnicas de caracterización

10.1. Microscopio Electrónico de Barrido (MBE)

El microscopio electrónico de barrido puede obtener imágenes de la superficie de un material incluso a nivel nanométrico. Con los microscopios de última generación, la muestra a ser analizada puede colocarse en el MBE con un mínimo de preparación, siendo además una técnica no destructiva debido a que las muestras no resultan dañadas durante el análisis [35]. Una de las ventajas que presenta ésta técnica es que se puede analizar la superficie de un material de manera puntual, con tamaños del haz electrónico del orden de algunos nanómetros. En estos microscopios, se puede analizar la superficie de un material de manera puntual. Estos microscopios analizan la muestra haciendo un barrido de un haz de electrones sobre la superficie de muestra. Los electrones que inciden sobre la superficie pueden ser retrodispersados o generar electrones secundarios al interactuar con los átomos de la muestra. Estos electrones serán recolectados y contados en el detector, en donde cada punto leído de la muestra se encuentra asociado con un píxel en un monitor. A medida que el haz realiza el barrido de la superficie, se comenzara a formar la imagen de esta en el monitor. La ampliación de los microscopios electrónicos de barrido usualmente puede tener ampliificaciones de 200,000 veces o más. Generalmente este tipo de microscopios vienen acompañados de un sistema *EDS* para realizar la cuantificación de los elementos en una muestra.

10.2. Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Los rayos x son producidos como resultado de la ionización de los átomos por radiación altamente energética la cual remueve electrones de sus capas internas. Al retornar el átomo ionizado a su estado base, un electrón de un nivel más alto decae para ocupar la posición del electrón expulsado, en el proceso, una cantidad de energía igual a la diferencia entre las

energías de los dos niveles es liberada. Este exceso de energía, la cual es única para cada transición atómica, será emitida por el átomo como un fotón o será reabsorbida y emitida como un electrón Auger [35].

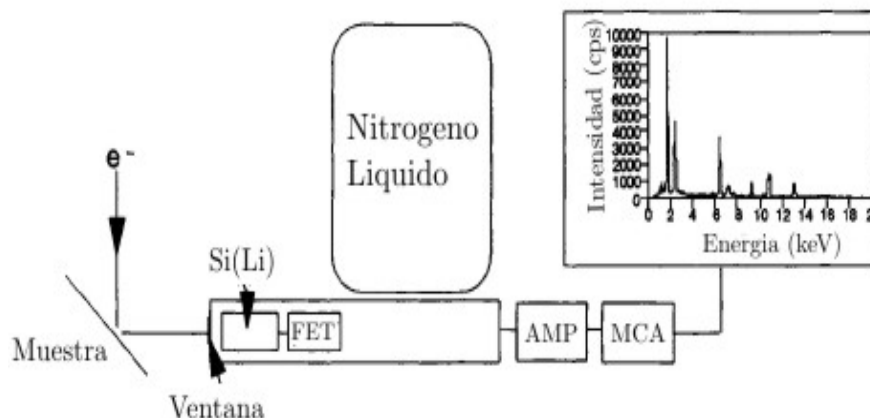


Figura 10.1: Esquema de un sistema *EDS*. Los electrones interactúan con la muestra provocando la emisión de *rayos X*, los cuales son colectados para su análisis.

Un espectrómetro de energía dispersada consiste de un diodo de *Si* con átomos de litio en uno de sus extremos. De esta manera, la parte central del *Si* se mantiene intrínseca, pero el extremo que contiene átomos de litio resulta ser un material tipo *n*, mientras que la esquina contraria será un material tipo *p*. Cuando un fotón de *rayos X* entra en la región intrínseca del detector a través del extremo tipo *p*, existe una gran probabilidad de que ionice un átomo de *Si*, debido al efecto fotoeléctrico. Con lo se puede producir pares electrón-hueco en el *Si(Li)*. Ambas cargas se mueven libremente en la estructura y son atraídas hacia el detector al aplicar un campo polarizado. Así, una señal será creada y será enviada a un preamplificador localizado cerca del detector. La salida de este preamplificador es conectada al amplificador principal, donde la señal es amplificada a niveles en los cuales pueda ser procesada por el convertidor análogo–digital (ADC) del analizador multicanal (MCA) (ver Figura 10.1). Para que un pulso proveniente del amplificador sea reconocido en el ADC, este debe exceder los límites más bajos predispuestos en el sistema, los cuales son

usados para prevenir señales generadas por ruido. Una vez que el pulso es aceptado, este es usado para cargar un capacitor que es descargado a través de una fuente de corriente constante. El tiempo de descarga del capacitor a 0 V es proporcional a la amplitud del pulso, y consecuentemente a la energía de los *rayos X*.

Los detectores de estos microscopios son mantenidos a alto vacío y a temperatura de nitrógeno líquido para reducir el ruido electrónico e inhibir la difusión del litio cuando el voltaje polarizado es aplicado.

La sensibilidad de los detectores tiene una caída a altas energías, debido a que el cristal de *Si* es transparente a los *rayos X* altamente energéticos. Esto no es de gran importancia en sistemas SEM, el cual opera a 30keV con lo cual no pueden ser producidos *rayos X* altamente energéticos [35].

Una de las ventajas de un espectrómetro de energía dispersiva es que este se puede posicionar muy cerca de la muestra y puede obtenerse un ángulo sólido muy amplio para la recolección de los *rayos X* emitidos. Por lo cual en un sistema *EDS*, más fotones pueden ser colectados por foton incidente, lo que permite que pueda ser empleado un detector de dimensiones pequeñas.

La resolución de un detector de estado sólido esta definida como el ancho medio del pico (*FWHM*) obtenido a una energía E_0 cuando un haz monoenergetico de *rayos X* teniendo energía E_0 incide sobre el detector. Idealmente este ancho debería ser pequeño, pero debido a la naturaleza estadística en los procesos de recolección de los pares electrón-hueco, habrá fluctuaciones en la energía de los *rayos X* medida. Los espectrómetros de energía dispersiva más recientes, el *FWHM* de los picos es de 70eV para el $CK\alpha$ a 0.282keV hasta aproximadamente 150eV para el $CuK\alpha$ a 8.04keV [35]. El límite de detección mínima (MDL) en estos equipos es proporcional a la raíz cuadrada del *FWHM*. Para la cuantificación de la concentración de cada uno de los elementos en una muestra, se compara la intensidad medida de cada uno de los elementos con el estándar de referencia bajo las mismas condiciones de medición. La razón de estos dos factores es conocida como factor k . Para convertir los factores k medidos a composición, usualmente es necesario hacer correcciones. Estas incluyen una corrección de número atómico para la fracción de los electrones retro-dispersados por la muestra y el volumen de generación de *rayos X* (factor Z); una corrección por la absorción

de los *rayos X* generados (factor A); y una corrección por la fluorescencia de los *rayos X* secundarios (factor F).

10.2.1. Análisis de muestras

Las películas fueron analizadas con un sistema Phillips *XL30* ESEM, algunas características del sistema se listan a continuación:

Voltaje	0.5 a 3 kV en pasos de 100 V
de aceleración	3.0 a 30 kV en pasos de 1 kV
Filamento	Tungsteno
Detectores	Imagen: retrodispersor Everhart-Thornley & Solid State <i>XEDS</i> : UTW Si-Li (con sistema EDAX integrado) <i>Cry – stage</i> Oxford instrument
Amplificación	20 – 600,000X
Resolución	2.5 nm a 30 kV en alto vacío

Tabla 10.1: Características del microscopio electrónico de barrido.

Para el análisis, las muestras de aproximadamente 1 cm^2 fueron colocadas en una base de aluminio. Para evitar el acumulamiento de carga las películas fueron unidas a la base con cinta de *Cu*. Los análisis de composición fueron hechos en alto vacío utilizando un voltaje de aceleración de 10 keV , haciendo mediciones en dos regiones diferentes de la muestra.

10.3. Difracción de Rayos X (XRD)

En 1895, Wilhelm Roentgen observó que al desacelerar rápidamente una partícula altamente energética, se producía una radiación con bastante poder de penetración sobre la materia, la cual nombro *Rayos X* por desconocer la naturaleza de esta radiación. En 1912 von Laue predijo que, si los cristales estuvieran compuestos de átomos regularmente espaciados, estos podrían actuar como centros dispersores; considerando que los *Rayos X* fueran

ondas electromagnéticas con longitudes de onda comparables a las distancias interatómicas del cristal. Pocos años después W. L. Bragg, a base de un modelo simple, considero que los Rayos X podrían ser reflejados especularmente por los planos del cristal y que los máximos de difracción se encontrarían cuando los haces reflejados interfirieran constructivamente [33]. Debido a lo anterior, una de las técnicas más empleadas para la caracterización estructural de los materiales es la difracción de Rayos X. La teoría correspondiente al fenómeno de difracción por Rayos X ha sido presentada en la sección correspondiente a los fundamentos teóricos, por lo cual en esta sección solamente describiremos las características del equipo empleado así como las condiciones de medición.

Longitud de onda	$K\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$
Incremento de barrido	$\theta/2\theta : 0.001 \text{ a } 90^\circ/\text{min}$
Radio del goniómetro	185 mm
Modo de barrido	$\theta/2\theta : \theta/2\theta$ dependientes
Rango del ángulo	$\theta/2\theta : \theta, 2\theta - 10 \text{ a } 158^\circ$
Velocidad de barrido	$\theta/2\theta : 0.001 \text{ a } 100^\circ/\text{min}$

Tabla 10.2: Características del difractómetro empleado.

10.3.1. *Análisis de muestras*

Para elaboración de los difractogramas se utilizo un difractómetro marca Rigaku Modelo D/Max2100, la tabla 10.2 muestra algunos de las características del equipo. Las películas fueron colocadas en un portamuestras, el cual puede girar en torno a su eje; posteriormente se hace incidir sobre las muestras un haz de Rayos X, el cual al ser difractado converge sobre una rejilla de recepción y es colectado en el detector. Las mediciones fueron hechas haciendo un barrido en el intervalo $2\theta \sim 15 - 80^\circ$, con pasos de $\sim 3^\circ/\text{min}$. En la figura 10.2 se muestra un esquema de la configuración del equipo empleada.

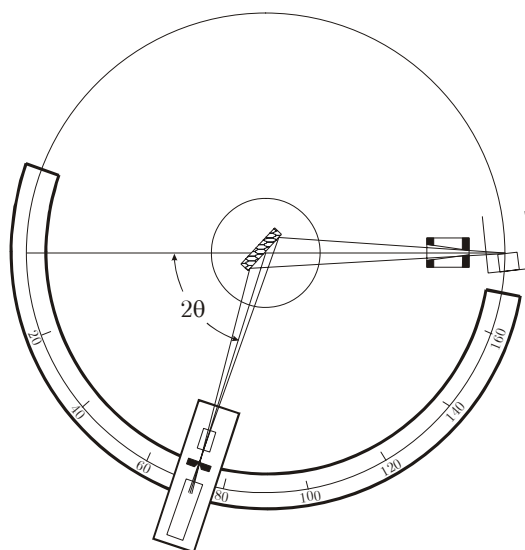


Figura 10.2: Diagrama del equipo utilizado para la obtención de los difractogramas.

10.4. Microscopia electrónica de transmisión (*TEM*)

En un microscopio electrónico de transmisión una muestra pequeña (< 200 nm de espesor) es bombardeada en vacío con un haz de electrones y la señal es obtenida de los electrones que atraviesan la muestra (principalmente de los electrones transmitidos difractados con pérdida de energía). Una serie de lentes electro-magnéticas colocadas en la parte inferior de la muestra envían la señal al detector, usualmente una pantalla fluorescente, una cámara de video o una cámara CCD. La figura 10.3 muestra esquemáticamente un diagrama de un microscopio electrónico de transmisión [36].

10.4.1. Resolución

La alta resolución en *TEM* es una consecuencia de varias características de la técnica:

- a** El *TEM* tiene una alta resolución espacial porque utiliza un haz de electrones altamente enfocados para explorar la muestra.
- b** El haz es enfocado en la muestra en un área pequeña, con frecuencia menor a una micra.

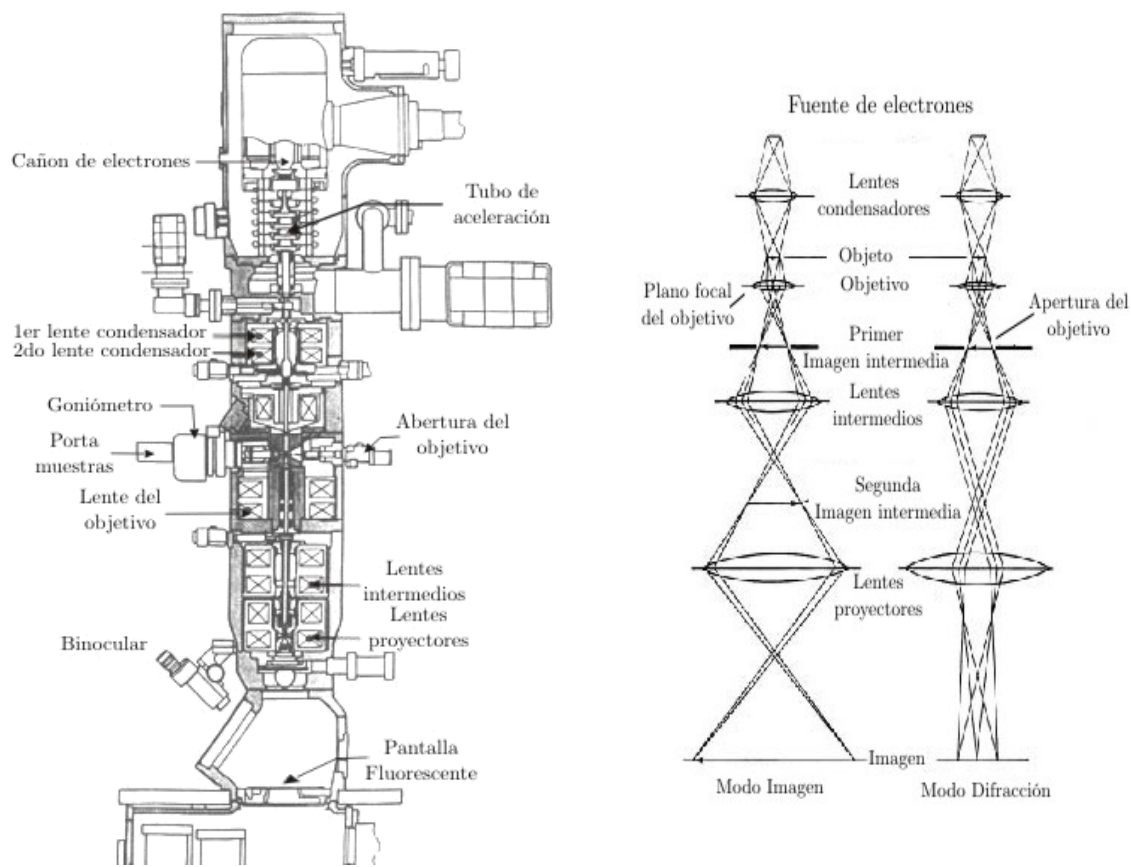


Figura 10.3: Izquierda: diagrama de un microscopio electrónico de transmisión (*TEM*); derecha: modos de operación del *TEM*.

- c** La fuente está diseñada de tal manera que el haz emitido sea altamente coherente y con longitudes de onda extremadamente pequeñas.
- d** La longitud de onda de los electrones a 100keV es de solamente 0.0037nm .
- e** Los electrones al entrar en la muestra se encuentran en fase; al salir del material la fase cambia, pero este cambio se encuentra relacionado con los centros dispersores en el material.

f Finalmente, la resolución espacial se obtiene en muestras extremadamente delgadas, generalmente con grosores menores a los 100 nm .

A mayores voltajes de operación de los sistemas *TEM*, mayor será la resolución espacial. Teóricamente la resolución punto a punto del instrumento es proporcional a $(3/4\lambda)$.

Los instrumentos de alto voltaje tienen la ventaja de que los electrones tienen mayor penetración en el material, esto porque electrones altamente energéticos interactúan menos fuertemente con la materia que los electrones con menores energías. La penetración de los electrones esta determinada por la distancia media entre los electrones dispersados. Cuantos menos procesos de dispersión, ya sean elásticos o inelásticos, los electrones podrán penetrar mayor distancia en la muestra.

Un defecto de la técnica es su limitada resolución de profundidad. La información de los electrones dispersados es originada de una muestra en 3D, pero es proyectada sobre un detector en dos dimensiones. El colapso de la escala de profundidad en el plano del detector necesariamente implica que la información estructural a lo largo de la dirección del haz esta superpuesta en el plano de la imagen.

En algunos casos es posible obtener información limitada de la profundidad utilizando *TEM*. Una forma es inclinar la muestra, para obtener una pareja de imágenes de dos puntos diferentes (imagen estereográfica). Otras técnicas consisten en obtener imágenes de extinción de contorno o usar patrones de difracción de haces convergentes para obtener información a partir de la profundidad del material. [35].

10.4.2. *Sensitividad*

El *TEM* no tiene la habilidad inherente para distinguir especies atómicas. No obstante, la dispersión de los electrones es bastante sensitiva a los elementos del blanco. Los átomos pesados dispersan con mayor eficiencia y desvían con ángulos mayores a los electrones en comparación con los átomos más ligeros. Los electrones interactúan primeramente con el potencial del núcleo atómico, y hasta cierto punto con la nube electrónica que rodea al núcleo. La dispersión de cualquier electrón por un núcleo ocurre por una interacción coloumbiana conocida como dispersión Rutherford. Esto es equivalente a la dispersión elástica. La dis-

persión de un electrón por la nube de electrones de un átomo es a menudo una interacción inelástica. La pérdida de energía que acompaña a la dispersión en este caso se debe a que un electrón en el haz incidente, se compara en masa a un electrón orbitando el núcleo atómico del blanco. Por lo tanto, puede existir una transferencia de momento.

La probabilidad de interacción con los átomos de un blanco es mucho más grande para electrones que para Rayos X, con $f_e \sim 10^4 f_x$ (f_e es el factor de dispersión atómico de los electrones y f_x es el factor de dispersión atómico de los Rayos X). Desafortunadamente, con este beneficio de sensibilidad viene la indeseable manifestación de dispersiones múltiples. La fuerte interacción de un electrón incidente con el campo potencial de un átomo del blanco permite que ocurra una gran cantidad de dispersiones mientras el electrón atraviesa la muestra. Cada dispersión provoca una desviación angular del electrón, y a menudo es acompañada por una pérdida de energía. La desviación angular por la dispersión disminuye la localización de información espacial en la señal *TEM*; las pérdidas de energía por la dispersión acentúan los efectos de aberración cromática [35].

10.4.3. Operación *TEM*

Los equipos *TEM* proporcionan dos métodos para analizar las muestras, el modo de difracción y el modo de imagen (Figura 10.3) [35]-[36]. En modo de difracción, un patrón de difracción de electrones es obtenido sobre una pantalla fluorescente, originado por la muestra iluminada por el haz de electrones. El patrón de difracción electrónica es enteramente igual al patrón de difracción de Rayos X, solo que en áreas mucho más pequeñas. En el modo de imagen, se produce una imagen del área iluminada. La imagen puede ser contrastada por diversos mecanismos: contraste de masa, debido a separaciones espaciales entre distintos constituyentes atómicos; contraste de espesor, debido a la no uniformidad en el espesor de la muestra; contraste de difracción, el cual en el caso de materiales cristalinos resulta de la dispersión de la onda incidente de electrones por defectos estructurales; y contraste de fase.

10.4.4. *Análisis de muestras*

Las muestras correspondientes a la serie crecida con flujo 11sccm fueron caracterizadas por microscopia de transmisión electrónica de alta resolución (*HRTEM*). Existen diferentes maneras de preparar las muestras para ser caracterizadas y estas dependen del tipo de material que será analizado. A continuación se da una breve descripción de la preparación de las muestras para ser analizadas.

Como se ha mencionado anteriormente las muestras analizadas por *TEM* deben poseer espesores por debajo de $10^{-7}m$, por lo cual en nuestro caso las muestras fueron molidas con un mortero con el fin de obtener un polvo muy fino. Posteriormente éste polvo fué depositado sobre rejillas de *Cu*, el cual tiene una película de colodión mas otra de carbon amorfo transparente a los electrones y que actúa como malla en la cual queda atrapada la muestra a ser analizada. El microscopio electrónico de transmisión empleado fue un *JEOL* modelo *JEM – 2200FS* de emisión de campo, con un límite de información de 1 Å. El voltaje de aceleración empleado fué de 200 kV. Las imágenes digitales se obtuvieron en una cámara *CCD* de Gatan.

10.5. *Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

10.5.1. *Introducción*

Cuando un fotón se encuentra con un átomo se pueden presentar tres situaciones:

- que el fotón atraviese el átomo sin tener interacción alguna.
- que el fotón sea dispersado de su trayectoria original, al colisionar con el electrón, presentando un cambio en la frecuencia con respecto a la que tenía antes de la colisión
- que al colisionar el fotón con el electrón, éste le transfiera completamente su energía dando como resultado la formación de un fotoelectrón.

El tercer caso es el cual se basa la espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X, la cual es una de las técnicas más empleados para el análisis de superficies [35]. Esta técnica provee

información a partir de la emisión y el análisis de energía de los electrones; los cuales son emitidos por la muestra analizada como resultado de un proceso de fotoemisión, al ser irradiada con Rayos X. Al realizar un análisis de la superficie, con esta técnica, se puede conocer que elementos se encuentran presentes en la muestra, con excepción del hidrogeno y el helio; así como también es posible obtener información de los estados químicos que estos presentan.

10.5.2. Principios

La muestra a ser analizada es irradiada con Rayos X monocromáticos suaves, utilizando normalmente las líneas $K\alpha$ del aluminio o del magnesio y cuyas energías son de 1486.6 eV y 1253.6 eV respectivamente [37]. Al interactuar los fotones con los átomos de la muestra estos pueden transferir completamente su energía, resultando en la generación de un fotoelectrón con energía cinética:

$$E_k = hv - E_B - W \quad (10.1)$$

Donde hv es la energía del fotón, E_B es la energía de enlace de los electrones y W es la función de trabajo del espectrofotómetro y además $hv \gg E_B$. Los electrones expulsados pueden provenir de niveles internos o de la banda de valencia y su energía cinética, la cual es dependiente de la energía de los fotones empleados, es una cantidad que experimentalmente puede ser medida. Al considerar un átomo neutral, el número de protones y de electrones es igual, y estos últimos se encuentran enlazados al núcleo debido a una interacción electrostática. Entonces tenemos que los niveles de energía son distintos, para el mismo orbital en diferentes átomos; debido a que la fuerza electrostática de sus núcleos es diferente. De la ecuación podemos observar que cualquier cambio en E_B será reflejado en E_K , con lo cual cualquier cambio en el entorno químico del átomo podrá ser monitoreado con los cambios en las energías de los fotoelectrones; obteniendo de esta manera la información química del material. Además de la emisión de fotoelectrones, también se puede generar la eyección de electrones por otros procesos, como la emisión de electrones Auger, los cuales se caracterizan por que sus energías son independientes de la energía de los fotones. [37].

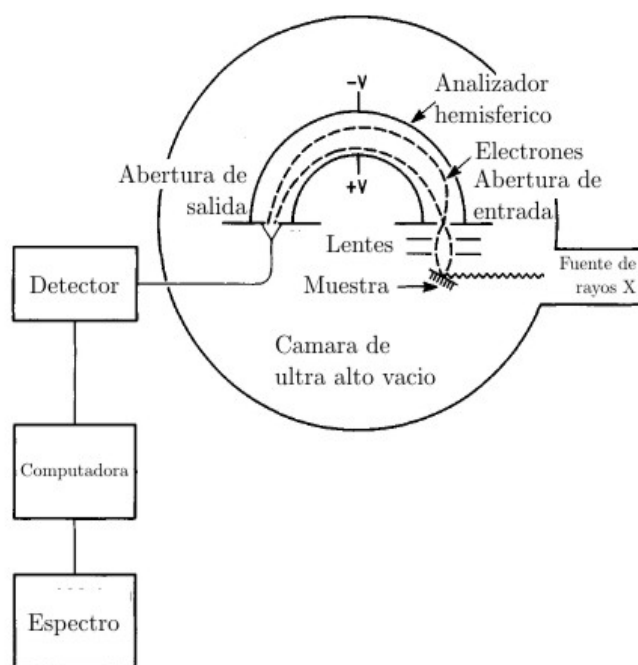


Figura 10.4: Diagrama de un espectrómetro *XPS* mostrando los componentes básicos del sistema.

10.5.3. Análisis de muestras

Para el análisis por *XPS*, las muestras fueron colocadas en un porta-muestras y cubiertas con una mascarilla metálica con tres huecos, como se observa en la figura 10.5.

Las muestra fueron analizadas en un equipo *PHI5500* provisto por PHI Electronics/Perkim Elmer. Los fotoelectrones fueron generados con un haz monocromático de *rayos X*, empleando la línea $AlK\alpha$ (1486.6 eV). La potencia de los *rayos X* fue de 14 kV y 350 W usando una presión base para el análisis de $\sim 10^{-9}$ mbar. La adquisición de datos (0 – 1100 eV) fue pasando una energía de 93.9 eV a un ángulo 45° con pasos de 0.4 eV/step. La calibración del equipo fue hecha utilizando la señal correspondiente a las líneas de $Au4f7/2$: 83.98 eV, $Ag3d5/2$: 368.27 eV and $Cu2p3/2$: 932.67 eV. Todas las mediciones fueron hechas en un

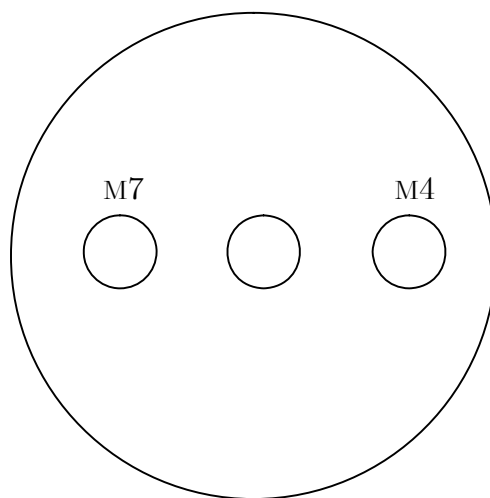


Figura 10.5: Configuración utilizada para el análisis de las muestras medidas por *XPS*.

sistema de ultra-altovacío (UHV) el cual consiste de cuatro cámaras interconectadas con mecanismos de transferencia para el transporte de la muestra. Cada cámara se encuentra aislada por válvulas de UHV y son evacuadas independientemente.

10.6. Espectroscopia UV-Vis

El ancho de banda de muchos semiconductores se encuentra en un intervalo de 0 a 6 eV, por lo cual la espectroscopia *UV-Vis* es una de las técnicas más empleadas en la caracterización de estos materiales. Esto por que los fotones en la región *UV-visible* cuentan con suficiente energía, la cual puede excitar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Como resultado, el espectro óptico de los semiconductores provee de una rica fuente de información de sus propiedades eléctricas. En muchos semiconductores, los fotones también pueden interactuar con las vibraciones de la estructura y con los electrones localizados en los defectos.

Cuando la radiación electromagnética pasa de un medio a otro, varios sucesos pueden llevarse a cabo. Cierta parte de la radiación será transmitida a través del medio, otra poca podrá ser absorbida y una cantidad más reflejada por la interfase de los medios. Entonces,

la intensidad del haz incidente en la superficie del sólido podrá expresarse como la suma de las intensidades del haz transmitido (I_T), absorbido (I_A) y reflejado (I_R) [38]:

$$I = I_T + I_A + I_R \quad (10.2)$$

o alternativamente:

$$T + A + R = 1 \quad (10.3)$$

donde $T = I_T/I$, $A = I_A/I$, $R = I_R/I$

La cantidad de radiación absorbida por la muestra puede ser expresada en términos de la transmitancia como:

$$\%T = 100(T) = 100(I_T/I) \quad (10.4)$$

o de la absorbancia:

$$A = -\log_{10}(I_T/I) \quad (10.5)$$

Los procesos de absorción banda a banda son conocidos como absorción fundamental y pueden ser descritos fenomenologicamente por la ley de Beer, la cual es expresada como [38]:

$$I(z) = I_0 \exp^{-\alpha d} \quad (10.6)$$

donde I_0 es la intensidad en $d = 0$ y $\alpha = \alpha(h\nu)$ es el coeficiente de absorción del material. En esta expresión es claro que α depende de la energía de los fotones incidentes.

La absorción fundamental, la cual se manifiesta con un rápido incremento en la absorción, puede ser utilizada para determinar el ancho de banda prohibida de un semiconductor. Sin embargo, estas transiciones pueden estar sujetas a ciertas reglas de selección [39].

Al considerar la absorción como una transición directa entre dos valles, en la cual el momento se conserva, entonces la probabilidad de transición será independiente de la energía

del fotón incidente. Cada estado inicial se encontrara asociado a un estado final por la relación:

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (10.7)$$

considerando el modelo de bandas parabólicas, tenemos:

$$E_f - E_g = \frac{h^2 k^2}{2m_e^*} \quad (10.8)$$

y

$$E_i = \frac{h^2 k^2}{2m_h^*} \quad (10.9)$$

entonces

$$h\nu - E_g = \frac{h^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (10.10)$$

la densidad de estados entonces puede ser encontrada por:

$$\begin{aligned} N(h\nu)d(h\nu) &= \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \end{aligned} \quad (10.11)$$

donde m_r es la masa reducida y esta dada por: $\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$

Entonces el coeficiente de absorción para transiciones directas estará dado por [39]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (10.12)$$

En el caso de transiciones indirectas se requiere un cambio en la energía y el momento. Debido a que el fotón no puede proveer un cambio en el momento, el momento será conservado por la interacción de este con los fonones. Entonces el coeficiente de absorción estará dado por [39]:

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g)^2 \quad (10.13)$$

10.6.1. *Análisis de muestras*

Las mediciones de transmitancia fueron hechas utilizando un espectrómetro UV-visible de doble haz marca Perkin Elmer Lambda 2, el cual puede coleccionar datos en el intervalo de 190 a 1100 nm. La velocidad de escaneo va de los 7.5 nm/min a los 2889 nm/min. El sistema cuenta con una lámpara de deuterio para el ultravioleta y una de halógeno para la región del visible.

Las muestras fueron medidas en el intervalo de 250 nm a 1100 nm, tomando como línea de base aire, posteriormente fueron colocadas la película y la referencia (substrato de vidrio) para proceder con la medición.

10.7. *Espectroscopia Raman*

La aplicación de las técnicas de dispersión de luz laser para la caracterización molecular de películas dieléctricas ofrece la capacidad de analizar sus enlaces químicos de una forma no destructiva. Una de estas técnicas es la espectroscopia Raman, la cual nos permite obtener información de la estructura de las películas a través de la información obtenida de las vibraciones de sus átomos o moléculas [40].

Al hacer incidir un intenso haz monocromático sobre una muestra, el campo eléctrico de la radiación incidente distorsiona la nube de electrones haciendo que los enlaces químicos de la muestra almacenen energía, la cual posteriormente será irradiada. Mucha de esta energía re-irradiada tendrá la misma energía que el haz incidente, produciendo en el espectro de dispersión una intensa línea central, la cual es conocida como dispersión Rayleigh. Sin embargo, una pequeña cantidad de esta energía almacenada será transferida a la muestra y excitando sus modos vibracionales, los cuales producirán bandas de menor intensidad que la dispersión Rayleigh y con frecuencias menores que el haz incidente; estas bandas son conocidas como dispersión Raman [41].

A continuación se dará una breve introducción de la teoría correspondiente a la espectroscopia Raman, considerando la dispersión inelástica de la luz por un medio no absorbente.

Una simple molécula constituida por n átomos tiene $3n$ grados de libertad asociados con su movimiento traslacional, rotacional y vibracional. Una molécula no lineal exhibirá $3n - 6$

modos vibracionales normales, cada uno con una frecuencia $\omega_k(\text{cm}^{-1})$ que es determinada por la masa de los átomos y la fuerza de interacción entre los dos átomos, k . Para una molécula diatómica, la ecuación 10.14 puede ser aplicada [40], donde m es la masa reducida del oscilador y c es la velocidad de la luz

$$\omega_k c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (10.14)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

En moléculas más complejas, el número de modos vibracionales puede identificar átomos particulares o grupos de átomos que pueden ser distinguidos en diferentes entornos. De esta manera el espectro vibracional puede ser empleado para identificar distintas fases cristalinas de un material.

El mecanismo mediante el cual efecto Raman se produce puede ser tratado clásicamente y a través de la mecánica cuántica. Ambas descripciones son basadas en la interacción del momento dipolar de la molécula y el vector del campo eléctrico de la radiación incidente [40]-[41]. El campo eléctrico incidente lo podemos expresar como:

$$E = E_0 \cos(2\pi c \omega_0 t) \quad (10.15)$$

y la polarización ($\mathbf{P}$) inducida por la interacción del campo eléctrico ($\mathbf{E}$) y la polarizabilidad (α) están dada por:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (10.16)$$

Al comenzar a oscilar la molécula, la distribución de la carga electrónica y la polarizabilidad varían con el tiempo. La polarizabilidad se encuentra relacionada con la densidad de electrones de la molécula y es concebida en tres dimensiones como un elipsoide, representándose matemáticamente como un tensor simétrico de segundo rango. La amplitud de un modo vibracional normal (Q_k) puede ser escrita en términos de la amplitud de equilibrio (Q_0), la frecuencia del modo normal (ω_k) y el tiempo como:

$$Q_k = Q_0 \cos(2\pi c \omega_k t) \quad (10.17)$$

Una expresión para la polarización inducida puede ser derivada en términos de coordenadas normales y el campo eléctrico escribiendo la polarizabilidad como una serie de Taylor en coordenadas normales y manteniendo solamente los términos lineales. Para las componentes ij , entonces tenemos:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_{k=1}^{3n-6} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right) Q_k + \dots \quad (10.18)$$

La combinación de las ecuaciones 10.15-10.18 muestra que la polarización inducida se encuentra compuesta por nueve términos similares a la componente $\alpha_{ij} E_j$

$$\alpha_{ij} E_j = \alpha_{ij}^0 E_j^0 \cos(2\pi c \omega_0 t) + E_j^0 \sum_{k=1}^{3n-6} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_e Q_k^0 [\cos(2\pi c [\omega_0 + \omega_k] t) + \cos(2\pi c [\omega_0 - \omega_k] t)] \quad (10.19)$$

El primer termino en la 10.19 corresponde a la componente elástica de la dispersión de la luz (dispersión Rayleigh), mientras que el segundo termino corresponde a la dispersión inelástica (dispersión Raman). Esta ecuación también nos indica que la dispersión inelástica puede presentarse en dos formas diferentes con respecto a la frecuencia de la luz incidente. Estas corresponden a los procesos de dispersión Stokes ($\omega_0 + \omega_k$) y Anti-Stokes ($\omega_0 - \omega_k$) [40]-[41]. Así, el efecto Raman ocurrirá solamente para aquellos modos normales que originen que la molécula experimente un cambio en la polarizabilidad durante la vibración. A través de la mecánica cuántica se ha demostrado que la razón de la intensidad de las señales Stokes y Anti-Stokes es proporcional al factor de Boltzmann, y puede ser empleado para determinar la temperatura de un conjunto de moléculas.

Estos resultados pueden ser generalizados para obtener el proceso de dispersión Raman para sólidos. La interacción entre la radiación electromagnética incidente y los electrones en un sólido puede producir la dispersión debido a que el campo eléctrico induce un momento dipolar en el sólido. El momento dipolar inducido variara con la frecuencia de la radiación incidente y producirá una dispersión elástica, la cual será dispersada en todas direcciones. En

la dispersión inelástica, la energía puede ser removida del dipolo inducido si una excitación vibracional (fonón) puede ser generada en el sólido.

10.7.1. *Análisis de muestras*

Los espectros Raman fueron medidos con un equipo System Lab-Ram marca Dilor el cual consta de un microscopio Olympus $VX-40$ de tres objetivos, dos líneas de excitación $514nm$ y $632nm$, un detector CCD enfriado a $60^\circ C$, con una resolución de 2 cm^{-1} . Las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente en modo confocal, utilizando el objetivo $100X$ con un spot de $1\mu m$. El tiempo de integración fue 60 s y se emplearon las dos líneas de excitación. La calibración del equipo se realizó midiendo la señal correspondiente al Si (cuya señal se encuentra en $\sim 520.5\text{ cm}^{-1}$), el corrimiento observado en la medición fue restado en todas las muestras. Para realizar las mediciones a bajas temperaturas, las muestras fueron colocadas sobre un criostato, posteriormente se bajo la temperatura haciendo fluir nitrógeno líquido. Una vez alcanzada la temperatura de nitrógeno se realizaron las mediciones empleando la línea de 614 nm .

10.8. *Efecto Hall*

Uno de los efectos galvanomagnéticos más importantes es el efecto Hall [32],[34], en el que se produce un campo eléctrico en la dirección y como resultado de una corriente que fluye en la dirección x y de un campo magnético aplicado en la dirección z . Si un electrón se mueve con velocidad v_x y esté se encuentra sometido a un empuje descendente debido a la fuerza de Lorentz:

$$\mathbf{F} = q \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right) \quad (10.20)$$

En el estado estacionario no puede haber una fuerza neta ejercida sobre el electrón y, por tanto, lo que sucede es que se desarrolla un exceso de concentración de electrones en el borde inferior de la muestra, hasta que se genera un campo electrostático E_y que equilibra la fuerza de Lorentz. Por tanto:

$$F_y = \frac{q}{c} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}_0)_y - eE_y = \frac{ev_x B_0}{c} - eE_y = 0 \quad (10.21)$$

por lo cual

$$E_y = \frac{v_x B_0}{c} \quad (10.22)$$

sin embargo, la densidad de corriente I_0 es:

$$I_0 = -nev_x \quad (10.23)$$

si se expresa v_x en función de I_0 , el campo Hall E_y se puede expresar como:

$$E_y = \frac{-I_0 B_0}{nec} = RI_0 B_0 \quad (10.24)$$

en donde el coeficiente Hall (R) esta dado por:

$$R = -\frac{1}{nec} \quad (10.25)$$

El campo Hall es directamente proporcional a I_0 como a B_0 , el coeficiente de Hall R es sencillamente, la constante de proporcionalidad entre el campo Hall y el producto $I_0 B_0$ [32]. El campo Hall se puede determinar midiendo el voltaje Hall, por lo que el voltaje Hall y el campo Hall están relacionados por:

$$V_H = E_y y_0 \quad (10.26)$$

En donde y_0 es la anchura de la muestra. El coeficiente de Hall se puede medir si se conoce V_H , I_0 y B_0 .

El coeficiente Hall es inversamente proporcional a la densidad n de portadores de carga de la muestra, y una medición de R constituye un modo sencillo de determinar n [32]. Combinando las mediciones del coeficiente de Hall y la conductividad, se puede obtener la movilidad (μ), de acuerdo con:

$$R\sigma = -\frac{1}{nec} (ne\mu) = -\frac{\mu}{c} \quad (10.27)$$

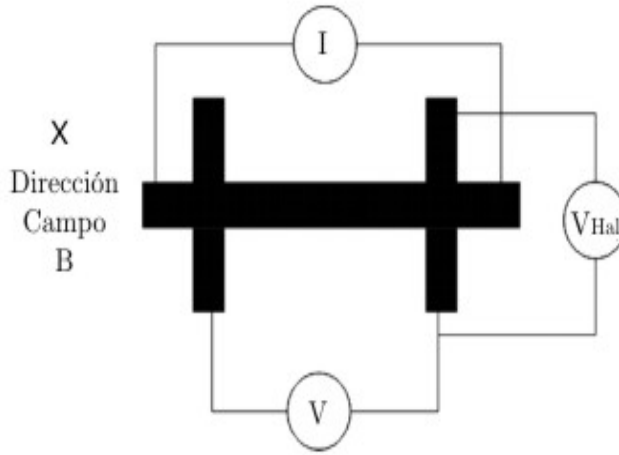


Figura 10.6: Configuración empleada para la medición del efecto Hall a bajas temperaturas.

El análisis anterior del efecto Hall se ha simplificado en exceso en el sentido de que todos los portadores de carga no tienen la misma componente de velocidad v_x y, por tanto, se debe promediar sobre la distribución de v_x .

De acuerdo con 10.25 si los portadores de carga son electrones, R siempre debe ser negativo. Se ha encontrado experimentalmente que R es positivo para muchas sustancias metálicas y semiconductoras. La aparición de un coeficiente de Hall positivo se puede explicar, suponiendo que los portadores de carga son positivos, en lugar de negativos; pero la teoría del electrón libre de los metales no proporciona un modo racional para explicar la presencia de portadores de carga positivos. Los coeficientes de Hall positivos y la existencia de portadores de carga positivos se pueden explicar mediante la teoría cuántica [32].

10.8.1. Análisis de muestras

Para analizar las muestras por efecto Hall, estas fueron cortadas en cuadros de aproximadamente 1 cm^2 . Para realizar las mediciones a bajas temperaturas, fue necesario eliminar película raspando sobre la muestra, de tal manera que se pudiera dejar el patrón mostrado en la figura 10.6. Las muestras fueron montadas sobre un soporte, el cual fue introduci-

do en la cámara del criostato y posteriormente fue evacuada. El nitrógeno fue introducido hasta estabilizar los 77K en la cámara; una vez estabilizada la temperatura se procedió a aplicar una corriente en los extremos de la muestra y eventualmente se aplicó el campo magnético haciendo mediciones en el intervalo de 0 a 1 T (en incrementos de 0.1 T), las mediciones del voltaje Hall fueron hechas utilizando un electrómetro marca Keithley 2000, este procedimiento se repitió a diferentes temperaturas.

Parte IV

Análisis de resultados

Capítulo 11

Muestras variando temperatura de sustrato (T_s)

11.1. Introducción

El $CdTe$ es un material que ha sido estudiado ampliamente por muchos autores los cuales han reportado la obtención de películas delgadas policristalinas utilizando la técnica de erosión catódica. Debido a que esta técnica permite modificar las condiciones de crecimiento y en consecuencia las propiedades del material, una parte importante en el desarrollo de materiales basados en $CdTe$ es establecer los parámetros iniciales de crecimiento que nos proporcionarán la mejor calidad cristalina y además películas de aproximadamente $2\mu m$ de espesor. Este valor del espesor es importante ya que es del orden de los empleados en la elaboración de celdas solares.

11.2. Análisis estructural

Para el análisis de los difractogramas e identificar la posición de los picos de difracción de nuestras muestras, así como determinar algunos parámetros estructurales, se emplearon las tablas: $PDF\#15-0770$ (fase cúbica, C) y $PDF\#19-0193$ (fase hexagonal, H) para polvos de $CdTe$; las cuales corresponden a los estándares de difracción de Rayos X ($JCPDS$).

En la figura 11.1 se presentan los difractogramas de esta serie. Las muestras $A1 - A3$ resultaron ser policristalinas con una razón señal ruido menor a la de las películas crecidas a $400^\circ C$. En todas estas muestras es observable un pico muy intenso en $2\theta = 23.7^\circ$ el cual corresponde a la reflexión de los planos $111C$ y $002H$. Los difractómetros convencionales no pueden resolver la diferencia en posición (0.01°) de los picos correspondientes a estos planos, por lo que pueden presentarse traslapados en un difractograma. También es posible observar, con menor intensidad, los picos situados en 22.31° y 25.28° correspondientes a los planos $100H$ y $101H$ y uno más en 46.43° perteneciente al plano $311C$. En las muestras

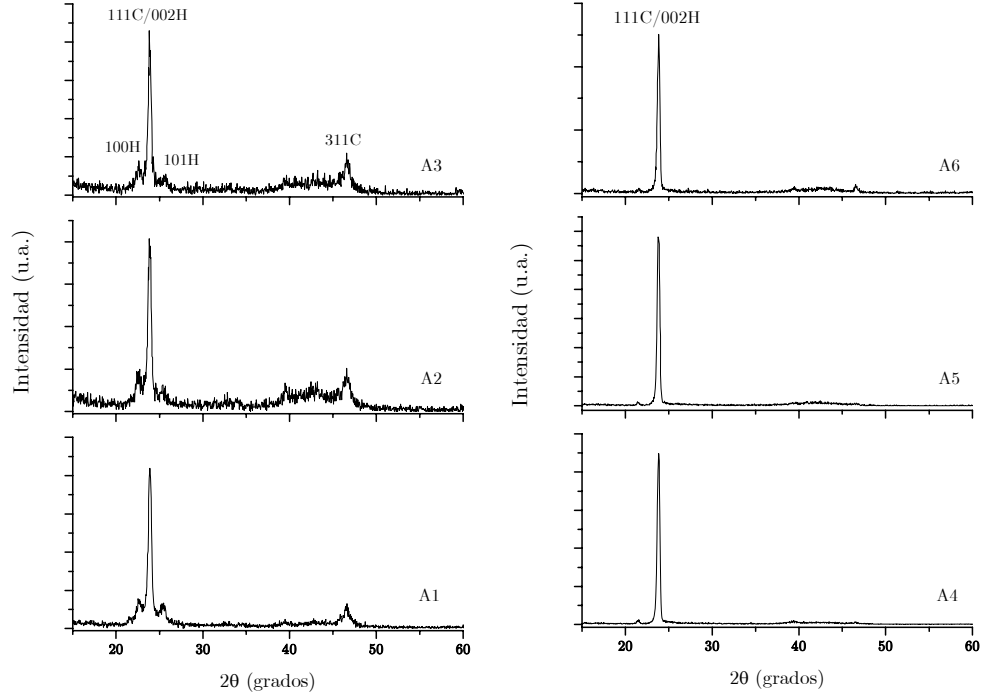


Figura 11.1: Difractogramas correspondientes a las muestras crecidas sobre diferentes substratos y a diferentes temperaturas.

A2 y A3 se ve una región ubicada en el intervalo $2\theta = 38 - 45^\circ$, el cual puede deberse a que existan pequeñas cantidades de material orientado con las direcciones de los planos $220C$, $110H$, $103H$, $200H$.

Las muestras A4 – A6 muestran un incremento en la intensidad del pico correspondiente al plano $111C/002H$ y una disminución en el ancho medio del pico (FWHM), comparados con las muestras obtenidas a temperatura ambiente. Esto debido a que al aumentar la temperatura del sustrato (T_s) la movilidad superficial de las especies adsorbidas es incrementada; dando como resultado un mejor ordenamiento y un aumento del tamaño de grano. Es importante mencionar que la dirección (111), perteneciente a la estructura cúbica, ya ha sido observada en películas policristalinas crecidas sobre substratos amorfos a temperaturas donde $T_s > T.A$ [42].

Los picos correspondientes a las reflexiones de los otros planos observados en $A1 - A3$ son casi imperceptibles, lo cual no es indicativo de que microcristales con estas orientaciones no se encuentren presentes en estas muestras, si no que la intensidad del pico principal es muy superior a la de estos picos menores: el crecimiento preferencial en la dirección $[111]C/[002]H$ ha sido fuertemente favorecido.

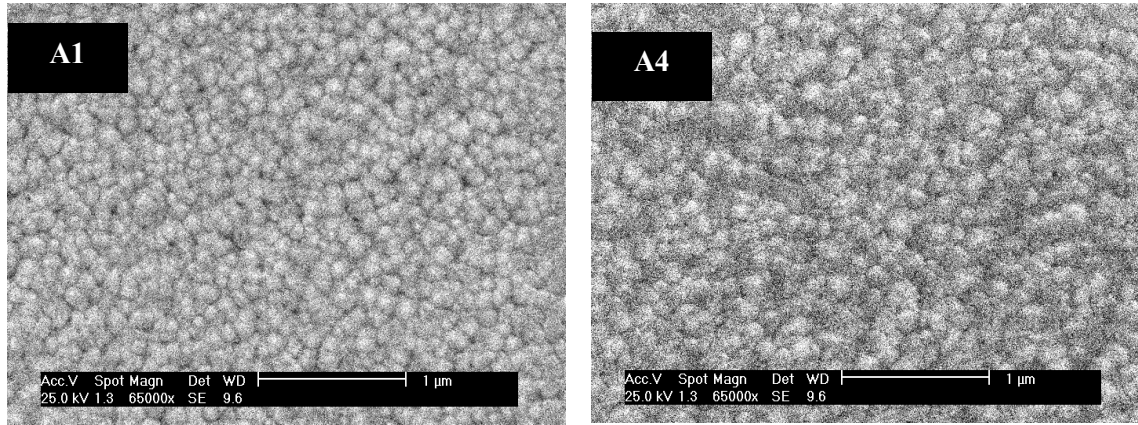


Figura 11.2: Micrografías obtenidas por *SEM* para las muestras $A1$ y $A4$.

Las micrografías pertenecientes a las muestras $A1$ y $A4$ son mostradas en la figura 11.2. En estas imágenes se puede ver el efecto de T_s sobre la morfología superficial de las películas. En la muestra $A1$ se observan pequeños agregados en forma esferica. Al aumentar T_s los agregados aumentan su tamaño, y lo podemos relacionar con el aumento en el tamaño de grano del material; el cual fue calculado empleando la formula de *Debye-Scherrer* y considerando el *FHWM* del pico correspondiente al plano $111C/002H$ de los difractogramas. Los valores obtenidos son mostrados en la tabla 11.1.

Los parámetros de red fueron obtenidos utilizando la ley de Bragg; empleando la posición del pico correspondiente al plano (111) en los difractogramas de la figura 11.1. Las distancias interplanares (d) calculadas son presentadas en la tabla 11.2. Los valores obtenidos resultaron en general ser menores que el valor reportado para el $CdTe$ cúbico ($3.74 \text{ \AA}$) para el plano (111), y para el $CdTe$ hexagonal ($3.72 \text{ \AA}$) para el plano (002).

La disminución en d la podemos atribuir a dos factores: los esfuerzos producidos en la

interfase sustrato-película debido a la presencia de tensiones de origen térmico, generadas por los diferentes valores en los coeficientes de dilatación térmica (α) entre el material y el sustrato (para el caso de las muestras crecidas sobre vidrio: $\alpha_{CdTe} > \alpha_{Vidrio}$). Con esto podemos esperar que al aumentar T_s debe existir un aumento en la cantidad de esfuerzos producidos durante el enfriamiento y en consecuencia un valor de (d) menor. Además de las tensiones térmicas, también puede haber presencia de tensiones internas; las cuales se encuentran relacionadas con las fallas cristalográficas creadas durante el crecimiento de las películas.

	TG	d	Composición		Ancho de banda prohibida	
Muestra	($\text{\AA}$)	($\text{\AA}$)	%at Cd	%at Te	$E_{g \text{ Calc.}}$ (eV)	$E_{g \text{ Med}}$ (eV)
A1	339.511	3.721	49.97	50.03	1.43	1.52
A2	338.939	3.727	50.59	49.41	—	—
A3	381.460	3.727	50.58	49.42	—	—
A4	475.405	3.734	49.60	50.40	1.50	1.51
A5	490.006	3.740	49.94	50.06	—	—
A6	479.547	3.727	49.40	50.60	—	—

Tabla 11.1: Composición química, parámetro de red, distancia interplanar, tamaño de grano y ancho de banda prohibida calculados para las muestras A1 – A6.

11.3. Propiedades ópticas

Para realizar los análisis se midieron los espectros de absorción y transmitancia, de las muestras depositadas sobre vidrio, en el intervalo de 400 – 1100 nm. En los espectros de transmitancia se pueden observar efectos de interferencia, los cuales se indican que los espesores de las muestras son del orden de la longitud de onda de la luz. Además existe una variación en la pendiente en la región de absorción la cual es atribuible a los cambios estructurales de las películas, en concordancia con lo observado en los difractogramas de rayos X.

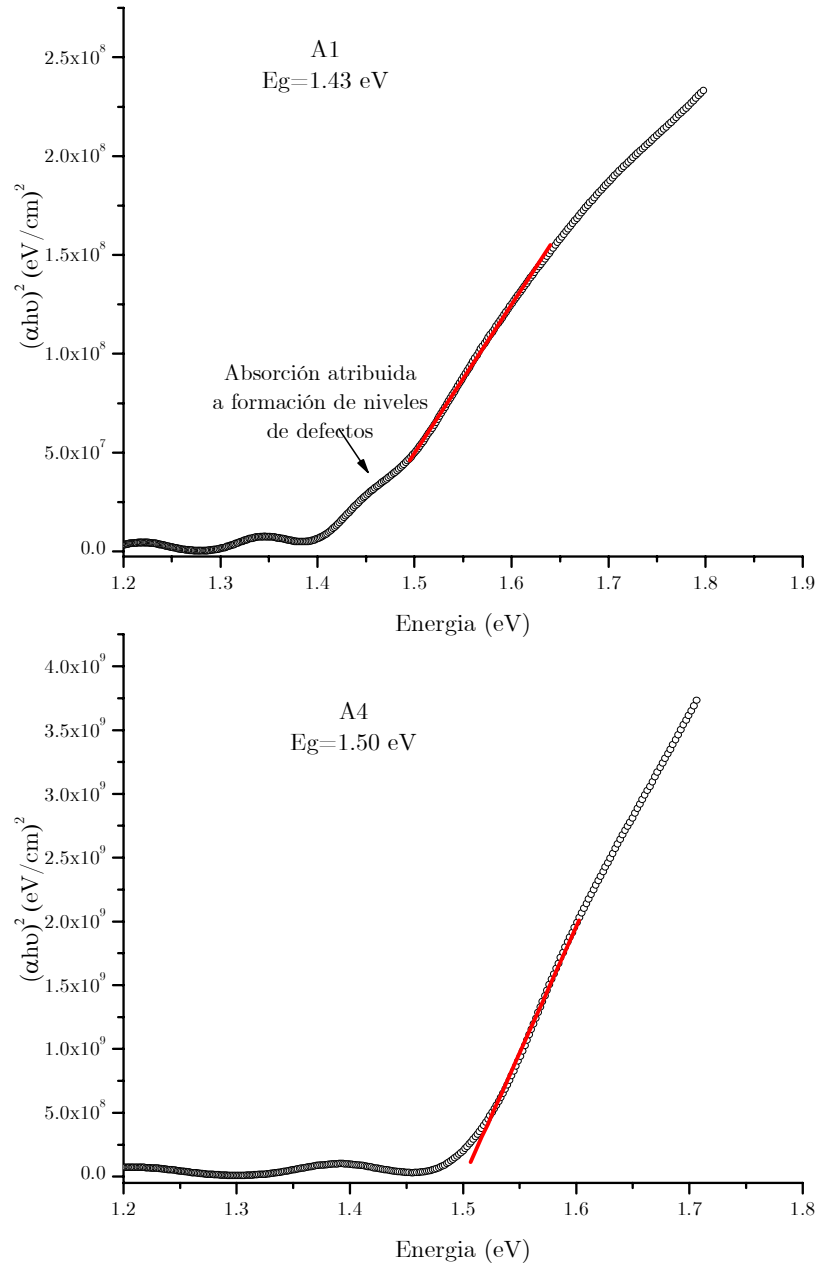


Figura 11.3: Espectros utilizados para el cálculo de E_g de las muestras A1 y A4.

Los valores del ancho de banda prohibida (E_g) fueron calculados utilizando un modelo de transición directa entre bandas de tipo parabólico. El calculo fue se realizo graficando el coeficiente de absorción al cuadrado en función de la energía de los fotones incidentes (figura 11.3). En la muestra A1 se observan dos regiones de absorción (indicado por la flecha) la cual es atribuida a la formación de niveles en la región del ancho de banda prohibida. Considerando que en los difractogramas se presentaron corrimientos en las posiciones de los picos de difracción hacia ángulos mayores, lo cual nos indica la presencia de esfuerzos; se calculó la variación de E_g para un cristal cúbico al ser sometido a una tensión compresiva, utilizando el método propuesto en [46].

Para determinar la variación de E_g al estar sometido a esfuerzos, primeramente se obtiene el esfuerzo producido por la tension en las muestras a lo largo de la dirección $[111]C$ utilizando la expresión:

$$S = \frac{e}{S_{11} + 2S_{12}} \quad (11.1)$$

En donde e es la diferencia relativa del parámetro de red $e = \frac{a_0 - a}{a_0}$, y a y a_0 son los parámetros de red calculado y reportado, respectivamente. De esta manera, las variaciones de E_g pueden ser determinados a través del tensor de esfuerzo elástico cuyas componentes no nulas para un cristal cúbico son: $S_{11} = 4.27$, $S_{12} = -1.73$, y $S_{44} = 5$

Por lo tanto el valor de E_g estara dado por:

$$E_0^{[111]} = E_0 + \delta E_H - \frac{1}{2} \delta E_{[111]} \quad (11.2)$$

donde

$$\delta E_H = A(S_{11} + 2S_{12})S \quad (11.3)$$

$$\delta E_{[111]} = \frac{D}{3^{1/2}} S_{44} S \quad (11.4)$$

con $A = -3.4 \text{ eV}$ y $D = -4.8 \text{ eV}$, que son los potenciales de deformación del $CdTe$.

Los valores calculados y experimentales se presentan en la tabla 11.1. Aquí podemos observar que el valor calculado para la muestra A4 (crecida a $T_s = 400^\circ C$) es muy cercano al

valor medido experimentalmente, lo cual sustenta la hipótesis sobre la presencia de esfuerzos en la película y que éstos pueden jugar un papel importante en las propiedades de las películas. En la muestra *A1* se observa una disminución en el valor de E_g calculado a partir del modelo de esfuerzos. En este caso la muestra (crecida a temperatura ambiente) tiene un tamaño de grano menor, lo cual puede incrementar el valor de E_g debido a la presencia de efectos cuánticos de tamaño. La diferencia entre el valor medido y el calculado con el modelo de esfuerzos, es una medida de la contribución al valor de E_g de los efectos cuánticos de tamaño. En el caso de las películas crecidas a $T_s=400^\circ C$, el tamaño de grano es mayor, por lo que los efectos cuánticos tienen una menor contribución. Similarmente, la diferencia entre el valor medido y el calculado nos indica la contribución a E_g de los efectos cuánticos de tamaño.

Por último, es conveniente mencionar una aproximación realizada: para la muestra *A1* el cálculo de E_g fue obtenido en función del esfuerzo uniaxial paralelo a la dirección $[111]$, aplicado a un cristal *cúbico*; sin embargo, se pudo observar en los difractogramas para esta muestra, figura 11.1, una mayor cantidad de picos correspondientes a la fase hexagonal del *CdTe*. Aunque no es posible afirmar que la estructura de *A1* sea completamente hexagonal, si podemos decir que existe una mayor cantidad de microcristales con esta estructura. Esta aproximación se justifica, ya que las estructuras cúbica y hexagonal son muy similares y difieren por una rotación de 60° alrededor de las direcciones $[111]C$ ó $[002]H$.

Capítulo 12

Análisis de películas de Teluro de Cadmio Oxigenado

12.1. Introducción

Con la intención de modificar sus propiedades, una parte de gran interés en el estudio de los materiales es la incorporación de impurezas. En el $CdTe$, la incorporación de oxígeno despertó gran interés debido a que los efectos observados hacen posible su aplicación a la tecnología de dispositivos fotovoltaicos. Una de las aplicaciones de los óxidos se encuentra en la formación de capas metal-aislante-semiconductor y semiconductor-aislante-semiconductor en celdas solares, donde los óxidos juegan un papel importante debido a que reducen las reacciones en la interfase y con esto proveen de mayor estabilidad a estos dispositivos [9]. Muchos de estos óxidos han sido preparados por oxidación térmica sobre superficies de $CdTe$, así como también utilizando mezclas de gases durante los procesos de crecimiento. Utilizando la técnica de erosión catódica se ha reportado la obtención de películas de $CdTe : O$; durante el proceso de crecimiento se ha empleado una mezcla de gases (nitrógeno, argón y oxígeno), reportando la obtención de películas amorfas para grandes concentraciones de oxígeno y una mejora estructural después de ser sometidas a tratamientos térmicos [9]-[47]. Dentro de algunos de los óxidos encontrados en las películas delgadas de $CdTe$ están el $CdTeO_3$ y $CdTe_2O_5$, siendo el primero más estable en la formación de óxidos encontrados en los compuestos ternarios $Cd - Te - O$ [9],[51].

En esta parte del trabajo se estableció como propósito el encontrar los parámetros de crecimiento que permitieran obtener películas estequiométricas de $CdTeO_3$ utilizando la técnica de erosión catódica; y posteriormente incorporar cobre a estas películas para estudiar el cambio en propiedades inducido por éste. Las películas de $CdTe$ crecidas con bajos flujos de oxígeno resultaron ser policristalinas, observándose la presencia de óxidos. Además en la muestra crecida con un flujo de oxígeno de $11sccm$ se observa un cambio drástico en la

estructura del material, dando como resultado la formación de una película policristalina de $CdTeO_3$.

12.2. Análisis estructural

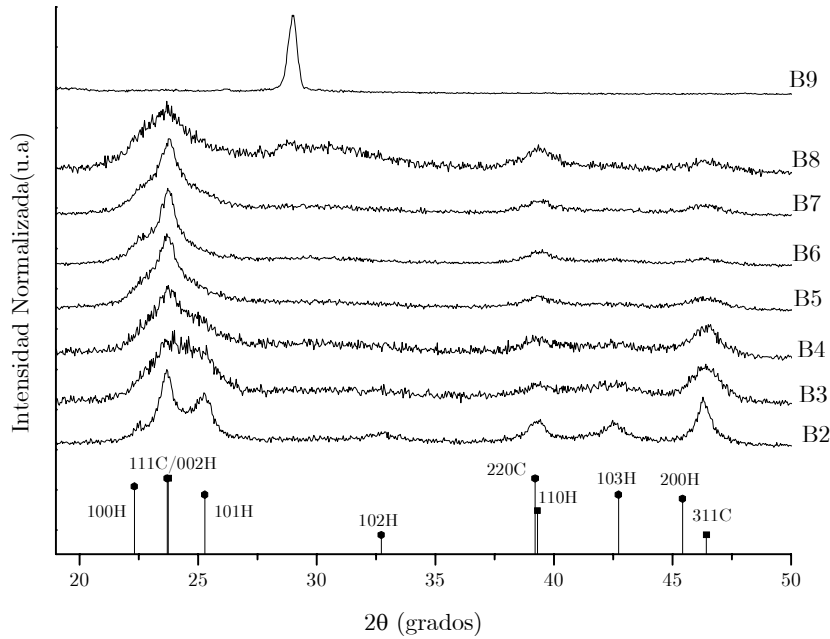


Figura 12.1: Difractogramas correspondientes a las muestras $B2 - B9$. Se observa un cambio abrupto en la estructura para el flujo mayor de oxígeno.

La figura 12.1 presenta los difractogramas de las muestras crecidas con diferentes flujos de oxígeno, las cuales resultaron ser policristalinas. En las muestras $B2 - B8$ podemos observar los picos correspondientes a las fases cúbica (C) y hexagonal (H) del $CdTe$, lo cual muestra que en las películas existe una mezcla de fases. La incorporación de oxígeno en la matriz de $CdTe$ induce cambios estructurales en las películas, como se puede observar en los difractogramas. Estos cambios se pueden notar principalmente en los planos $(101)H$ y $(311)C$, como se puede observar en las muestras $B2 - B4$, en donde tenemos presencia

de estos picos y de $B5$ a $B8$ la intensidad de estos picos se atenúa. Ambos picos tienden a desaparecer conforme se incrementa el oxígeno, aunque el plano $(101)H$ parece traslaparse con $(111)C/(002)H$, mientras que $(311)C$ si presenta una disminución en su intensidad. En la muestra $B8$ podemos ver una pequeña cantidad de material amorfo en el intervalo de $2\theta \sim 27 - 35^\circ$, en este intervalo se encuentran localizados los picos de difracción correspondientes a algunos de los compuestos ternarios $Cd-Te-O$; por lo que es de esperarse la presencia de pequeños micro-agregados de estos óxidos en nuestras muestras. En la muestra $B9$ un cambio drástico en su estructura es observado, pasando de las fases correspondientes al $CdTe$ a la fase cúbica del compuesto $CdTeO_3$. Los planos correspondientes a $CdTeO_3$ fueron indizados utilizando la tarjeta $PDF\#22 - 0129$.

En la figura 12.1, la presencia de picos de menor intensidad no es muy evidente, por lo cual se graficó $\text{Log}(I) \text{ vs } 2\theta$. De esta manera también se pudieron indizar los picos ubicados en $2\theta \sim 26.16^\circ$ y 39.8° , correspondientes a los planos $(\bar{1}11)$ y $(\bar{1}13)$ de la fase monoclinica del Te_2O_5 [49]. En $2\theta \sim 19.68^\circ$ se observa la presencia de un pico de mediana intensidad, el cual puede asociarse al plano (002) del compuesto $CdTe_2O_5$ [50]. Según cálculos hechos por A. Iribarren y colaboradores [51], los compuestos que se pueden formar en películas de $CdTe : O$ altamente oxigenado son: Cd_2TeO_4 , $CdTeO_3$ y $CdTe_2O_5$.

Para las muestras que presentan una mezcla de fases, una manera de poder determinar la dirección de crecimiento preferencial de los cristales es calculando el coeficiente de textura; el cual es determinado a partir de los difractogramas empleando la formula:

$$C_i = \frac{I_i/I_{0i}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I_i/I_{0i}} \quad (12.1)$$

donde I_i es la intensidad de un pico del patrón de difracción de la película en la dirección i , I_{0i} es la intensidad de este mismo pico, correspondiente a una muestra orientada aleatoriamente y N es el número de picos analizados. El coeficiente de textura da una medición de la orientación de cada pico comparándolo con los de los polvos de la muestra los cuales corresponden a una muestra orientada aleatoriamente. Un valor de $C_i = 1$ corresponde a una orientación completamente aleatoria, mientras que valores mayores a uno indicarán la orientación preferencial del pico analizado.

Una medida más que podemos emplear para analizar nuestras muestras, es la desviación estándar de los coeficientes de textura obtenidos, la cual nos sirve para comparar nuestras muestras con una orientación completamente aleatoria. Para esto utilizamos la ecuación:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}{N}} \quad (12.2)$$

aquí un valor de cero corresponde a una muestra completamente aleatoria.

En nuestro caso se analizaron las muestras $B1 - B8$ comparándolas con las tablas correspondientes a las fases cúbica y hexagonal del $CdTe$, empleadas en la sección anterior. Los resultados obtenidos son mostrados en las Tablas 12.1 y 12.2 para los picos correspondientes a la fase cúbica y hexagonal respectivamente. Es importante reiterar que estos resultados no nos indican si el material presenta un solo tipo de estructura o el porcentaje en el cual esta presente cada una de ellas, más bien nos sugieren la dirección en la cual la mayor parte de los microcristales pueden encontrarse orientados en nuestra muestra (orientación preferencial).

Las muestras $B2$ y $B3$ muestran un crecimiento preferencial en la dirección $(311)C$, mientras que en $B4$ el coeficiente de textura nos muestra valores cercanos entre los planos $311C$ y $002H$ siendo ligeramente más alto el correspondiente a $311C$. A partir de la muestra $B5$ a $B8$, el coeficiente de textura nos indica un cambio en la dirección preferencial hacia los planos $(002)H$. Esto concuerda con los resultados obtenidos al estudiar la incorporación de oxígeno en películas delgadas de $CdTe$ crecidas por erosión catódica. En estos trabajos, sugieren que el oxígeno que se incorpora promueve un cambio de la fase cúbica a la fase hexagonal, para bajas concentraciones de oxígeno, mientras que para altas concentraciones las películas resultan ser amorfas. Esto último es atribuido a que el oxígeno reemplaza al Cd o al Te aleatoriamente [51]. Es importante hacer notar que a diferencia de los trabajos realizados con anterioridad, no observamos que en nuestras películas exista una transición de la fase policristalina a la amorfa, aunque si un incremento en el grado de desorden como se puede observar en el difractograma correspondiente a la muestra $B8$.

En la figura 12.2 se presenta la grafica de la desviación media, calculada para la estructura cúbica y hexagonal, en función del flujo de oxígeno. Para analizar la grafica, se ha dividido en 3 regiones. En la región I , el grado de orientación preferencial favorece a la estructura

Muestra	111	220	311	σ
B2	0.794	0.482	1.723	0.527
B3	0.788	0.493	1.717	0.521
B4	0.910	0.507	1.581	0.443
B5	1.472	0.554	0.973	0.375
B6	1.684	0.555	0.759	0.491
B7	1.524	0.554	0.920	0.399
B8	1.130	0.801	1.068	0.142

Tabla 12.1: Coeficiente de textura para las muestras $CdTe : O$ utilizando la tabla de polvos de $CdTe$ con estructura cúbica.

Muestra	100	002	101	110	103	σ
B2	0.636	1.606	1.416	0.604	0.735	0.424
B3	0.918	1.342	1.532	0.520	0.686	0.383
B4		1.573	1.278	0.543	0.605	0.438
B5	1.031	2.031	1.114	0.473	0.348	0.596
B6	0.959	2.236		0.457	0.346	0.750
B7	0.990	2.065	1.141	0.465	0.336	0.613
B8	1.338	1.512	1.059	0.664	0.425	0.405

Tabla 12.2: Coeficiente de textura para las muestras $CdTe : O$ utilizando la tabla de polvos de $CdTe$ con estructura hexagonal.

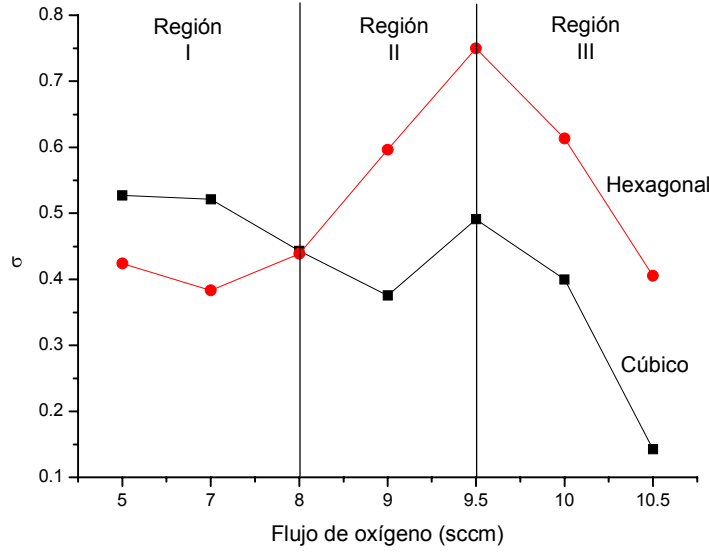


Figura 12.2: Variación de la desviación media vs flujo de oxígeno para las muestras $B2 - B8$.

cúbica, dando un cambio en la región III a la fase hexagonal. En la grafica podemos observar como la incorporación de oxígeno hace que la fase cúbica tienda a presentar un ordenamiento más aleatorio mientras que favorece el orden en la estructura hexagonal. Esto nos indica que la incorporación oxígeno esta modificando la estructura, de tal manera que permite el crecimiento del material en su fase hexagonal como ya se había mencionado anteriormente. En la región III el ordenamiento preferencial de ambas fases tiende a disminuir lo cual puede ser atribuido a una mayor presencia de compuestos del tipo $Cd_xTe_yO_z$ con orientación más aleatoria.

En la gráfica correspondiente al tamaño de grano (TG), figura 12.3, podemos observar como éste disminuye en función del flujo de oxígeno. Estos cambios los podemos relacionar con el grado de orden del material, la mayor presencia de fase hexagonal y la transición entre $CdTe$ y $CdTeO_3$. Es conocido que el grado de orden de un material se encuentra relacionado con el TG ; esto es, aquellos materiales que tienen una mejor estructura cristalina se encuentran constituidos por granos de mayor tamaño. Si TG disminuye entonces el material

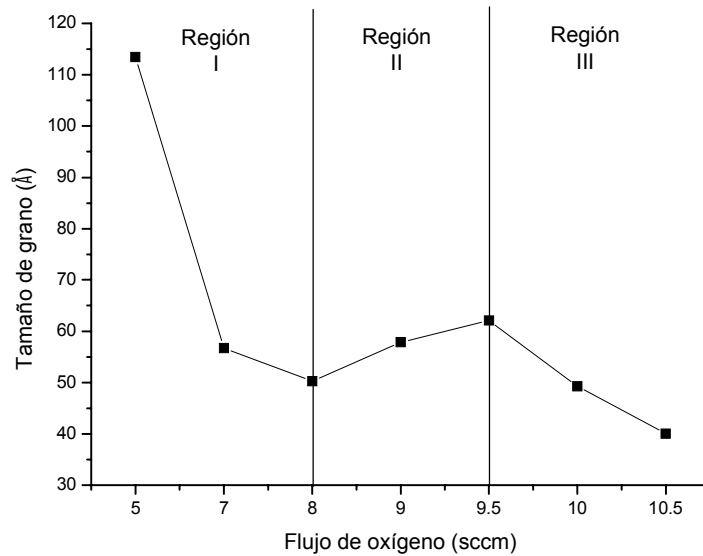


Figura 12.3: Tamaño de grano vs flujo de oxígeno. El efecto de incorporar mayor cantidad de oxígeno en las muestras es disminuir el tamaño de grano.

empieza a mostrar mayor desorden en su estructura, lo cual se observa en los difractogramas con un ensanchamiento del pico de difracción debido a que aumentan el número de reflexiones en diferentes direcciones como parte de la contribución de los granos pequeños. De los resultados anteriores podemos suponer que en la región *I* la mayor parte del material crece en la fase cúbica, en consecuencia deben existir granos de mayor tamaño asociados a esta fase. Conforme se incorpora el oxígeno los granos correspondientes a la estructura hexagonal comienzan a aumentar su tamaño y los cúbicos a disminuir, de tal manera que en la región *II* el ligero aumento en *TG* puede ser atribuido a la mayor presencia de la fase hexagonal. En la región *III*, vemos que *TG* disminuye al aumentar el flujo de oxígeno esto provocado por la deformación de la estructura hexagonal, la cual puede deberse a la distorsión provocada por la presencia de óxidos distribuidos aleatoriamente en la estructura del *CdTe*, como se puede observar en la figura 12.3.

La distancia interplanar fue calculada a partir del pico correspondiente a la orientación

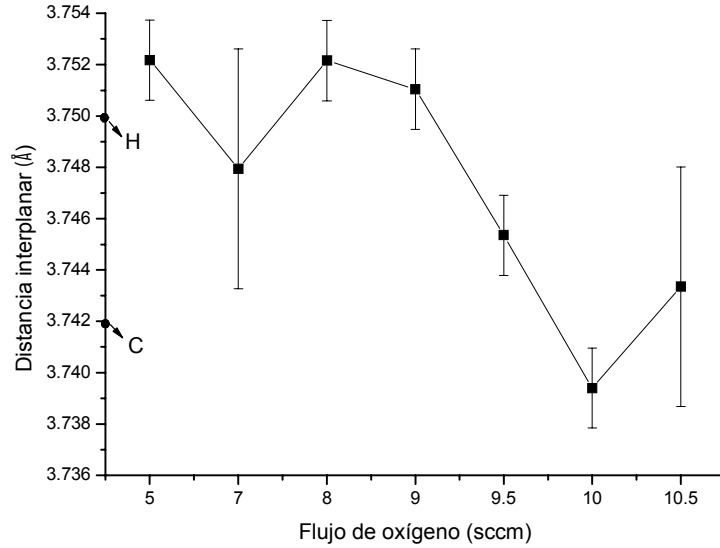


Figura 12.4: Distancia interplanar vs flujo de oxígeno. Las flechas indican los valores correspondientes al $CdTe$ Hexagonal y Cúbico.

(111) C / (002) H por ser la de mayor intensidad (figura.12.4). En las muestras $B2 - B5$ vemos que la distancia interplanar es más grande que la correspondiente a los planos (111) C y (002) H ; lo que indica la presencia de esfuerzos debido a una expansión de la red. Esto ya ha sido observado previamente al crecer películas delgadas $CdTe$ con bajas concentraciones de oxígeno, los análisis XPS han demostrado una mayor presencia de Te^{-2} relacionado con una mayor cantidad de enlaces $Te - Cd$, pertenecientes al $CdTe$. En este régimen, la incorporación del oxígeno desplaza proporcionalmente al Cd y al Te por lo que la expansión de la red es atribuida a que el Cd ocupa posiciones intersticiales dentro de la red, mientras que el O^{-2} ocupa los sitios correspondientes al Te^{-2} teniendo como vecinos cercanos átomos de Te^{-2} en las posiciones correspondientes al Cd^{+2} [52]. A partir de la muestra $B5$ la distancia interplanar tiende a disminuir. Esta disminución podríamos atribuirla a que el oxígeno a altas concentraciones se incorpora de diferente manera. En [53] se ha calculado el porcentaje de enlaces Te^{-2} y Te^{+4} en películas de $CdTe : O$ con diferentes concentraciones de

oxígeno, reportando un incremento en el estado de oxidación Te^{+4} (asociado al compuesto $CdTeO_3$) conforme se incrementa la presión parcial de N_2O . Con ésto podemos suponer que al aumentar el flujo de oxígeno este forma enlaces con el Te dando origen a pequeñas cantidades de algunos compuestos $Cd_xTe_yO_z$. Así, en nuestro caso podemos suponer que la disminución en la distancia interplanar se debe a la presencia de pequeñas cantidades de microcristales con diferentes fases, pertenecientes a los óxidos formados durante el crecimiento, los cuales se encuentran distribuidos aleatoriamente sobre la película pudiendo coexistir con las fases correspondientes al $CdTe$. De tal manera que estos microcristales son responsables de minimizar los esfuerzos en la red debido a que la incorporación del oxígeno ya no sería directamente sobre la estructura del $CdTe$, sino más bien en la formación de un nuevo compuesto. Esto es factible ya que en nuestro caso las cantidades de oxígeno empleadas son bastante altas logrando de esta manera aumentar el número de especies que reaccionan con los átomos condensados en la superficie del substrato. Además al no utilizar nitrógeno como catalizador en nuestra mezcla, podemos suponer que el número de colisiones disminuye y en consecuencia se aumenta el camino libre medio de las especies generando de esta manera un incremento en su energía interna; y de esta forma lograr que la reactividad aumente debido a la creación de especies excitadas o por la producción de nuevas especies reactivas. Además, las películas han sido depositadas a altas temperaturas de substrato ($400^\circ C$), lo cual puede proveer a los átomos que se encuentran sobre la superficie de suficiente energía para lograr condensarse o reaccionar con otro átomo.

La figura 12.5 corresponde a los espectros *Raman* de las muestras $B1 - B8$. El espectro de la muestra $B9$ no fue incluida por que presenta un cambio en la estructura del materia desapareciendo por completo el modo LO del $CdTe$, por lo que será analizado más adelante. Aquí observamos que estas muestras presentan el modo LO y su réplica $2LO$ en ~ 166 y 332 cm^{-1} respectivamente, que son característicos del $CdTe$ y que nos indica una buena calidad cristalina. Las muestras $B1 - B3$, presentan un ligero hombro alrededor 143 cm^{-1} el cual es atribuido al modo TO del $CdTe$.

En la figura 12.6 se graficaron la posición del pico y el ancho medio ($FWHM$), correspondientes al modo LO , en función del flujo de oxígeno. La frecuencia del modo LO del $CdTe$ puro es 167 cm^{-1} . En la figura 12.6, se observa que para bajas frecuencias de este

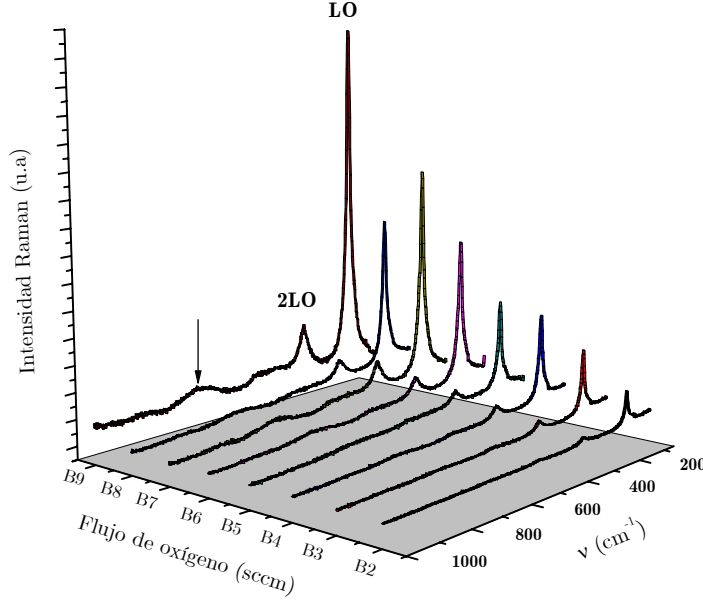


Figura 12.5: Espectros Raman de las muestras $B1 - B8$; la flecha indica la posición en donde tiene su señal el $CdTeO_3$.

modo se modifica poco, pero al aumentar el contenido (flujo) de oxígeno en la película, el modo LO tiende a ablandarse más, como consecuencia de la incorporación del oxígeno en la red del $CdTe$.

Esta reducción en la frecuencia del modo LO tiene la misma tendencia que la del parámetro de red, (Figura 12.4). Sin embargo, normalmente una reducción en el parámetro de red es acompañada de un corrimiento a mayores números de onda de los fonones. Esto nos permite deducir que la incorporación de oxígeno afecta de manera importante las características del enlace químico, de tal manera que este efecto prevalece sobre el de la reducción del parámetro de red. El ensanchamiento observado en $FWHM$ esta vinculado con la distribución de energía de los fonones excitados y la cual es modificada por la presencia de impurezas e imperfecciones en los cristales: mayor contenido de oxígeno produce una mayor cantidad de defectos, lo que a su vez induce un ensanchamiento del modo LO .

La figura 12.7 corresponde a las muestras $B5 - B9$ en el intervalo $350 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. En

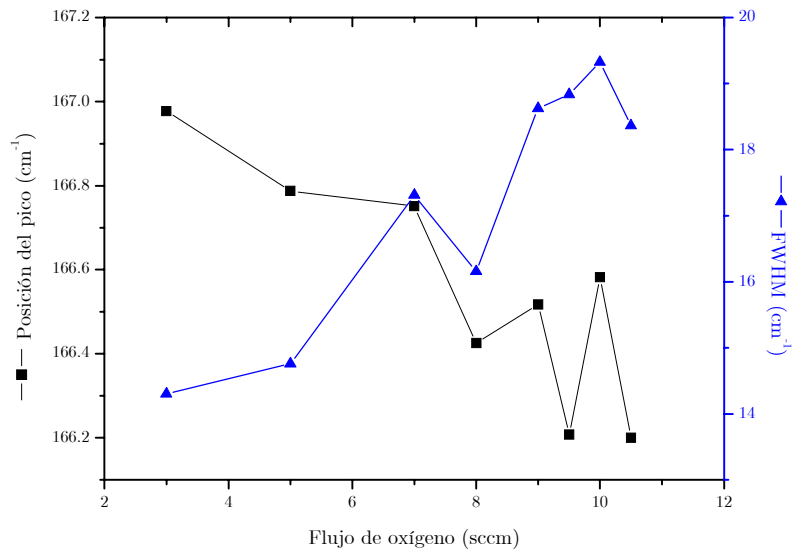


Figura 12.6: Posición del pico correspondiente al modo LO y $FWHM$ en función del flujo de oxígeno.

la muestra $B5$ es evidente el comienzo de la formación de una banda asimétrica muy ancha, ubicada en $\sim 600 - 750 \text{ cm}^{-1}$. Al aumentar el flujo esta banda empieza a definirse un poco más con el incremento de su intensidad, pero sigue manteniendo su asimetría como se puede ver en $B8$. En $B9$ esta banda parece dividirse en dos bandas también muy anchas. En la región de $400 - 800 \text{ cm}^{-1}$ han sido observados los modos vibracionales correspondientes a los óxidos de telurio. Los óxidos de TeO_2 en su fase amorfa y cristalina ($\alpha - TeO_2$), a niveles de corto alcance, se encuentran compuestos por unidades estructurales TeO_4 en forma de bipirámides trigonales ($tbps$). Las esquinas de $tbps$ se encuentran ocupadas por dos átomos de oxígeno ecuatoriales O_{eq} y dos oxígenos axiales O_{ax} [13]. En [55] calculan los modos vibracionales de vidrios de TeO_2 ; de los resultados obtenidos se propone la existencia de modos de estiramiento (stretching) en la región de $600 - 690 \text{ cm}^{-1}$ y estos están asociados con las vibraciones de los enlaces $Te - O_{eq}$ y $Te - O_{ax}$ en estructuras TeO_4 de las $tbps$. Con estos resultados podríamos atribuir que la banda asimétrica en $B5 - B8$ se encuentra constituida

por los modos vibracionales de estiramiento atribuidos a TeO_4 en los *tbp*. Al aumentar el flujo de oxígeno la intensidad se incrementa, lo cual es atribuible a la creación de un mayor número de fonones debido a una mayor presencia de las estructuras correspondientes a los óxidos.

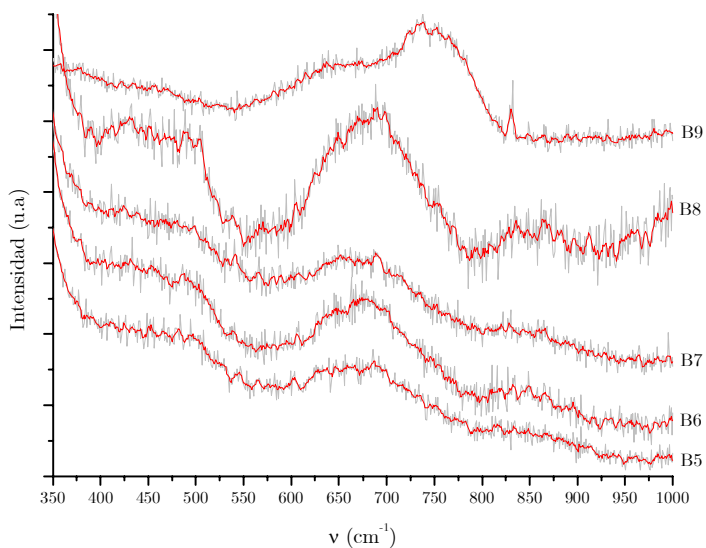


Figura 12.7: Espectros Raman de las muestras $B5 - B9$ en el intervalo de $350 - 1000\text{cm}^{-1}$. Se observa la aparición de una banda alrededor de 730cm^{-1} , lo cual coincide con el cambio estructural del material.

Según [55], la adición de cationes en la estructura del TeO_2 podría modificar su estructura debido al rompimiento de enlaces $Te - O - Te$, lo que favorecería formar estructuras *tp* de TeO_3 . En el caso del telurato de cadmio ($CdTeO_3$), este se encuentra constituido por unidades estructurales que forman pirámides trigonales TeO_3 (*tps*) ligeramente distorsionadas y que están enlazadas entre sí por átomos de Cd [54].

El espectro correspondiente a $B9$ se encuentra formado por dos bandas muy anchas, la primera en $\sim 600 - 690\text{cm}^{-1}$ y la segunda $\sim 700 - 800\text{cm}^{-1}$. La primera, como se mencionó anteriormente, atribuida a los modos stretching del TeO_4 *tbp* y la segunda muy posiblemente formada por las vibraciones de estiramiento entre el telurio y átomos de oxígeno

(nonbridging) en TeO_3 *tp*[55]. En los espectros no podemos negar que existe la contribución de ambas estructuras, TeO_4 y TeO_3 , ya que las bandas son muy anchas y no están bien definidas. Pero en $B9$ si podemos suponer que existe una mayor cantidad de estructuras TeO_3 , lo cual hace que la banda en esta región tenga una mayor intensidad y que concuerda con los resultados obtenidos por Rayos X observando la transición del $CdTe$ al $CdTeO_3$ en donde estas últimas estructuras son parte de este último material.

12.3. Propiedades ópticas

En esta sección se analizarán las propiedades ópticas de las muestras crecidas a diferentes flujos de oxígeno, para ello se realizaron las mediciones de absorción óptica y transmitancia en función de la longitud de onda del haz incidente. La figura 12.8 muestra los espectros de transmisión óptica para las muestras $B1$, $B2$, $B4$ y $B8$ con el propósito de ilustrar el corrimiento de la región de alta absorción hacia mayores energías con la incorporación de oxígeno. La muestra $B9$ presenta su borde de absorción ~ 350 nm debido a la formación de un nuevo compuesto $CdTeO_3$.

Para las muestras $B1 - B8$ el ancho de banda prohibida (E_g) fue calculado utilizando el modelo de bandas parabólicas para transiciones directas. El $CdTeO_3$ es un material con un valor de E_g para transiciones indirectas de 3.028 eV, mientras que para las transiciones directas es $E_g(\Gamma) = 3.142$ eV[13], por lo cual se determinaron ambos valores. La figura 12.9 muestra los valores obtenidos para E_g en función del flujo de oxígeno.

Como se puede observar los valores determinados para las muestras $B1 - B8$ se encuentran ligeramente por encima del valor reportado para el $CdTe$ que es de ~ 1.5 eV. En la literatura se ha encontrado que la incorporación de oxígeno produce un incremento en los valores de E_g y en la distancia interplanar [56]. Esto puede explicarse debido a que el oxígeno promueve la formación de la fase H del $CdTe$. En algunos de los materiales que presentan la fase H , los valores obtenidos de E_g son mayores que los correspondientes a la fase C . De los resultados obtenidos al calcular el coeficiente de textura, y principalmente por los resultados obtenidos por *TEM*, hemos encontrado que una mayor cantidad de oxígeno favorece a que el $CdTe$ crezca en fase hexagonal. De esta manera podemos asumir que este

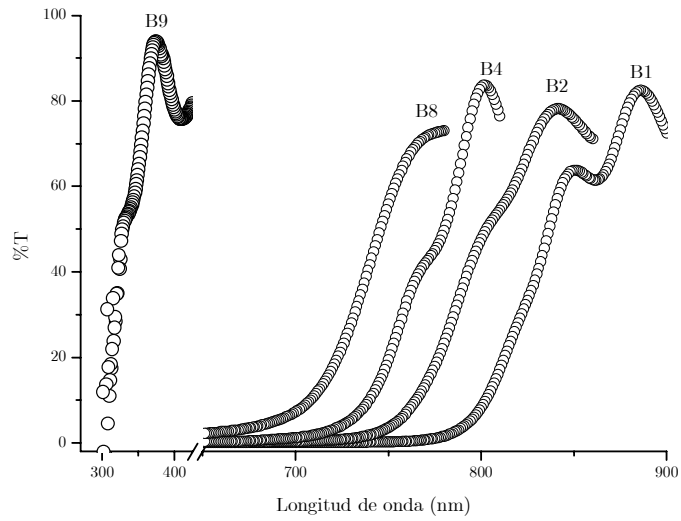


Figura 12.8: Espectros de transmitancia para las muestras crecidas con diferentes flujos de oxígeno.

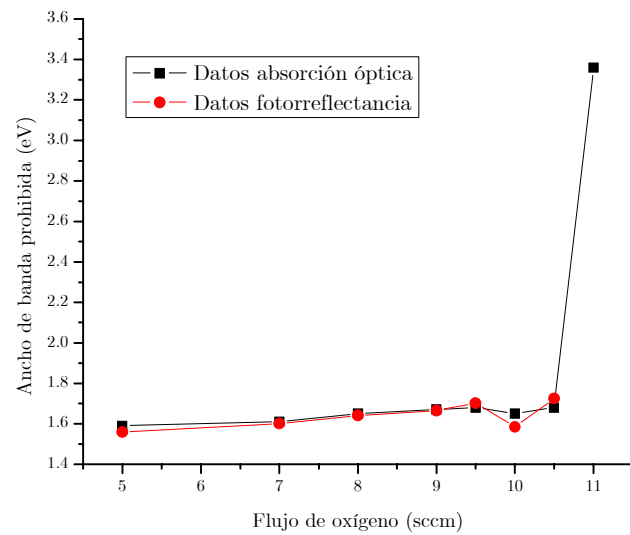


Figura 12.9: Ancho de banda prohibida calculado por absorción óptica y fotorreflectancia para las muestras con diferentes flujos de oxígeno.

aumento en el valor de E_g es causado por una mayor presencia de la fase H en nuestro material.

Otra posibilidad en el aumento de E_g son los efectos cuánticos producidos por el tamaño de los granos. De esta manera, las fronteras de grano pueden actuar como una barrera de potencial generando un confinamiento de los electrones[46].

Efros et al. proponen un modelo de masas reducidas, con el cual se puede determinar el corrimiento del ancho de banda prohibida a partir del tamaño de grano, asumiendo que los granos tienen forma esférica [57]:

$$\Delta E = E_g - E_g(\text{cristal}) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_r R^2} \quad (12.3)$$

donde $E_g(\text{cristal}) = 1.5\text{eV}$ para el cristal de CdTe , m_r es la masa reducida del exciton en el CdTe y R es el radio de la partícula.

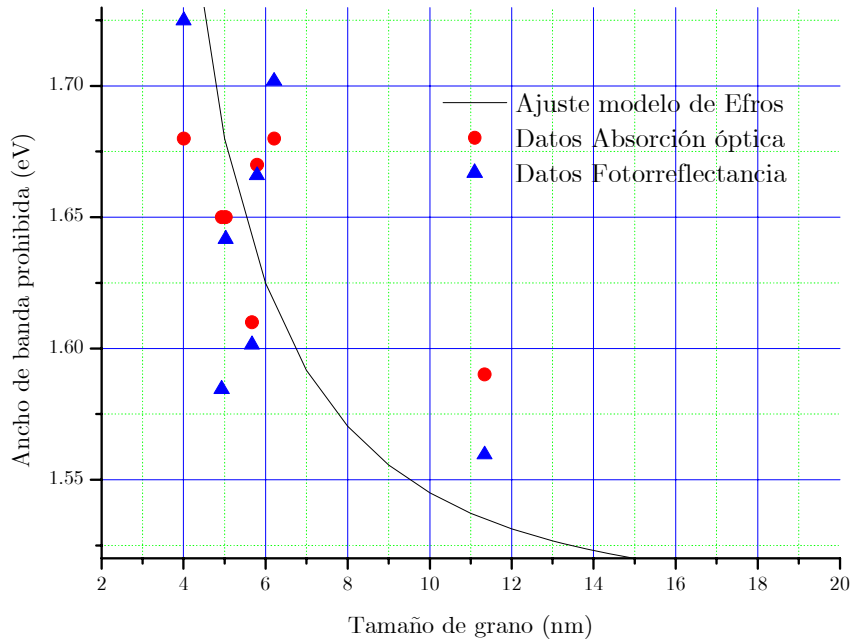


Figura 12.10: Ajuste de datos experimentales utilizando el modelo de Efros.

En la figura 12.10 se muestra la grafica del modelo propuesto por Efros y los datos obtenidos en este trabajo. Aquí podemos observar que nuestros datos se encuentran muy cercanos a los valores que predice dicho modelo teórico. Con esto podemos suponer que el corrimiento de E_g hacia mayores energías pueda atribuirse a una contribución tanto de una mayor presencia de la fase hexagonal del $CdTe$ como a efectos de confinamiento cuántico producidos por la disminución del tamaño de los microcristales. Dicho comportamiento ya ha sido observado por Arizpe et al., quienes han elaborado películas de $CdTe : O$ utilizando la técnica de erosión catódica y empleado el modelo de Efros para comparar sus resultados [56].

Capítulo 13

Análisis de películas de CuCdTeO

13.1. Introducción

Una de las prioridades en la obtención de nuevos materiales es la de mejorar sus propiedades ópticas y eléctricas, y de esta manera poder aplicarlos en la elaboración de diferentes tipos de dispositivos. Como se mencionó anteriormente la incorporación de oxígeno en la matriz de CdTe ha sido uno de los trabajos más desarrollados en los años recientes, debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos. Otro de los trabajos que también ha sido desarrollado, es el estudio de la incorporación de átomos de Cu en la estructura del CdTe . En estos trabajos han observado que la incorporación de Cu produce cambios estructurales en el material así como una ligera reducción en el ancho de la banda prohibida con respecto al CdTe puro[18]. Es importante mencionar que la incorporación de ambos elementos en estos trabajos ha sido de manera independiente. La incorporación de ambos elementos en el CdTe ha sido estudiada previamente por el grupo de Jiménez Sandoval, en la cual han observado que el compuesto CuCdTeO puede ser un candidato para su aplicación en los dispositivos fotovoltaicos [59]-[60]. Las muestras analizadas en los trabajos previos fueron elaboradas a menores temperaturas de substrato, con concentraciones de Cu de hasta 12 %at., y con flujos de oxígeno diferentes.

En este trabajo de tesis nos dimos a la tarea de analizar la incorporación de ambos elementos de una manera sistemática. A continuación se da una breve explicación del las condiciones experimentales empleadas durante el crecimiento de las películas de CuCdTeO y posteriormente se realizará un análisis de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de este material.

13.2. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

En los resultados obtenidos por espectroscopia de dispersión de energía (*EDS*), hay que tomar en cuenta que la composición corresponde a los extremos del sustrato de vidrio, lugar donde fueron colocados los sustratos de *Si*. Debido a que la técnica de crecimiento presenta una mayor homogeneidad del material depositado en el centro del sustrato (lugar en el cual se encuentran orientados los cañones), entonces es muy posible que pueda existir un gradiente de composición en nuestras muestras. Las figuras muestran los resultados de la composición química en función de la potencia empleada para erosionar el blanco de *Cu*, para cada una de las series crecidas. Los análisis de composición química se elaboraron sobre pequeños pedazos de *Si*, los cuales fueron colocados en los extremos del sustrato, esto con el fin eliminar alguna contribución del vidrio en los análisis.

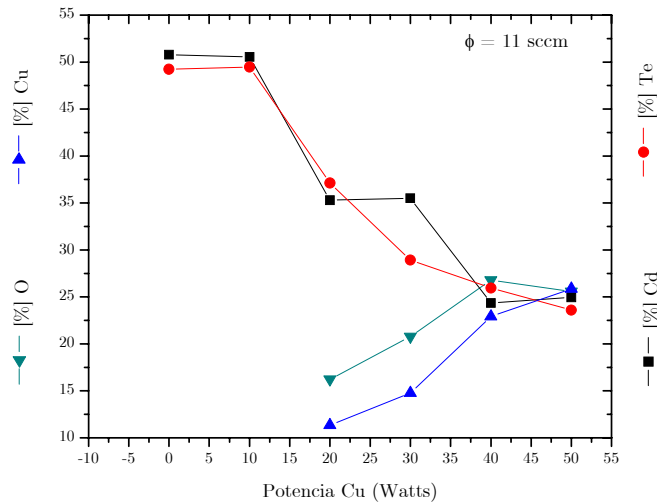


Figura 13.1: Composición de las muestras de la serie crecida con flujo de oxígeno de 11 sccm.

La figura 13.1 muestra la composición química de las películas crecidas con un flujo de 11 sccm de oxígeno. Las muestras *C1* – *C2* presentan la estequiometría del *CdTe*, lo cual no implica que no exista oxígeno (muestras *C1* y *C2*) y cobre (muestra *C2*) incorporados

en la estructura del material. A partir de la muestra *C3* es posible detectar tanto el *Cu* como el oxígeno en esta serie y que a partir de ésta se observa un incremento en $\%at.Cu$ así como en el $\%at.O$, y un decremento en igual proporción del $\%at.Cd$ y $\%at.Te$ hasta llegar aproximadamente a $\sim 25\%at.$ para cada uno de los elementos. Estos resultados son indicativos de que, bajo estas condiciones de crecimiento, la incorporación de oxígeno se ve favorecida con la incorporación de *Cu*.

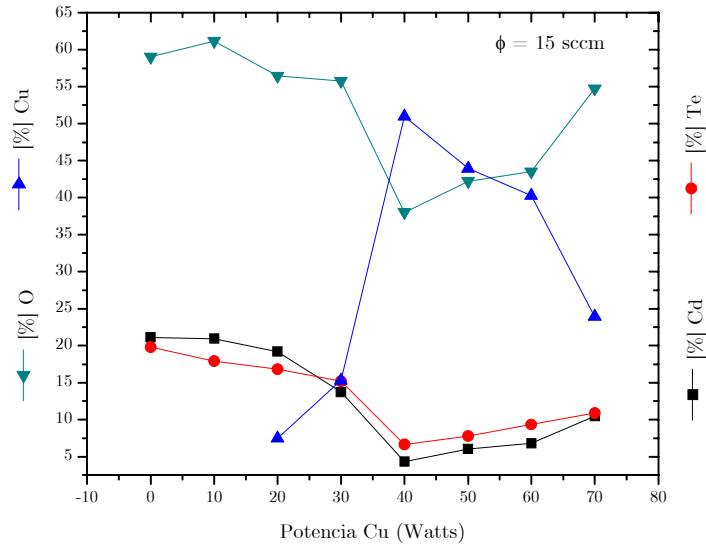


Figura 13.2: Composición de las muestras de la serie crecida con flujo de oxígeno de $15sccm$.

La figura 13.2 corresponde a la serie crecida con $15sccm$ de oxígeno. Aquí podemos observar que la muestra crecida sin *Cu* presenta la estequiometría correspondiente al $CdTeO_3$, esto es, $20\%at.Cd$, $20\%at.Te$ y $60\%at.O$. Al igual que la serie crecida con flujo $11sccm$, no es posible detectar *Cu* hasta la muestra crecida con una potencia de 20 W. En esta serie no observamos una tendencia clara en la incorporación del *Cu*, ya que conforme la potencia de erosión del blanco de *Cu* aumenta, la composición de oxígeno y *Cu* fluctúan de tal manera que, para potencias en el blanco de cobre mayores a 40 W, mayores concentraciones de

oxígeno se ven acompañadas de reducciones en la concentración de cobre. Por otra parte, el *Cd* y el *Te* disminuyen en igual proporción, esto último de igual manera al comportamiento observado en la serie anterior.

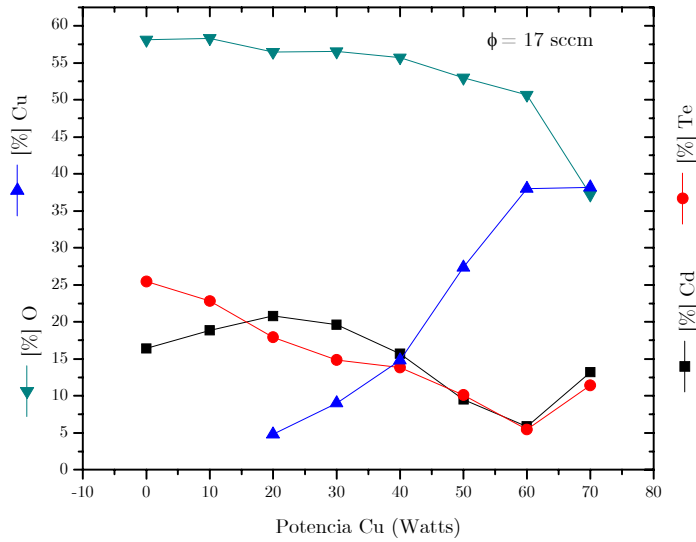


Figura 13.3: Composición de las muestras correspondientes a la serie crecida con 17 sccm

La serie crecida con 17 sccm es mostrada en la figura 13.3. En esta serie la muestra sin *Cu* presenta una estequiometría muy cercana al compuesto $CdTe_2O_5$. A diferencia de la serie anterior, la incorporación del *Cu* provoca una ligera disminución en el contenido de oxígeno en las películas, conforme aumenta la potencia de erosión del *Cu* y una disminución del *Cd* y el *Te*. Como se mencionó en la sección anterior, el $CdTeO_3$ y el $CdTe_2O_5$ son compuestos estequiométricos que tienen posibilidad de formarse al elaborar muestras de *CdTe* oxigenado. Los resultados de composición química nos permiten asumir que la formación de estos compuestos ha sido posible bajo las condiciones de crecimiento arriba mencionadas. A partir de estos resultados podemos considerar que partimos de tres diferentes compuestos ($CdTe$, $CdTeO_3$ y $CdTe_2O_5$), antes de la incorporación de *Cu* en las muestras.

13.3. Espectroscopia electrónica de Rayos X (XPS)

En esta sección se presentarán los resultados de espectroscopia fotoelectrónica de *rayos X*. Del conjunto de muestras fue posible realizar estos estudios únicamente en dos muestras crecidas con un flujo de oxígeno de 11 sccm . La importancia de estos resultados radica en el hecho de poder contar con información acerca de los enlaces químicos de los cuatro elementos presentes en las aleaciones. Dado que los resultados de las dos muestras analizadas fueron similares, en esta sección se presentan sólo los resultados de la muestra crecida con un flujo de oxígeno de 11 sccm y con una potencia aplicada al blanco de cobre de 40 W.

En la figura 13.4 se presenta el espectro *XPS* correspondiente a la muestra *C5* sin erosionar y posteriormente con 1, 2 y 3 min. de erosión. En el espectro sin erosionar podemos observar picos de gran intensidad atribuidos a las señales *Cd3d*, *O1s* y *C1s*; además también se observa la presencia de picos de menor intensidad asociados a las señales del *Te3d* y *Cu3d*. En el intervalo de energías $> 600\text{ eV}$ se observa un fondo, el cual podemos atribuirlo a la presencia de una capa de contaminantes sobre la superficie de la película. Esto debido a que la longitud de penetración de la radiación incidente varía con el ángulo de incidencia, que en nuestro caso fue de 45° . Otro factor que influye en estas mediciones se refiere a las colisiones inelásticas de los electrones emitidos. Estas colisiones producen una pérdida de energía de los electrones provenientes de capas más internas del material, provocando que estas señales presenten atenuación en su intensidad y un ensanchamiento de los picos correspondientes. En el espectro correspondiente a 1 min de erosión, la cual fue hecha a una razón de $49\text{ \AA}/\text{min}$, se observa la disminución del fondo relacionado a los contaminantes superficiales y una mejor definición de los picos en esta zona. Otro hecho importante es la disminución en intensidad de los picos correspondientes a *O1s* y *C1s*, y el aumento en la intensidad de los picos de *Te3d*. Con esto podemos suponer que la señal obtenida al analizar la muestra sin erosionar, correspondiente a los picos *O1s* y *C1s*, proviene de la contaminación superficial de la película al ser expuesta al ambiente. En los espectros correspondientes a 2 y 3 min de erosión los únicos cambios en intensidad que se observan son los correspondientes a las señales de *Te3d* y *Cu3d*, aumentando ligeramente la intensidad de ambos.

En el intervalo de energías correspondiente al cadmio, figura 13.5, podemos observar que

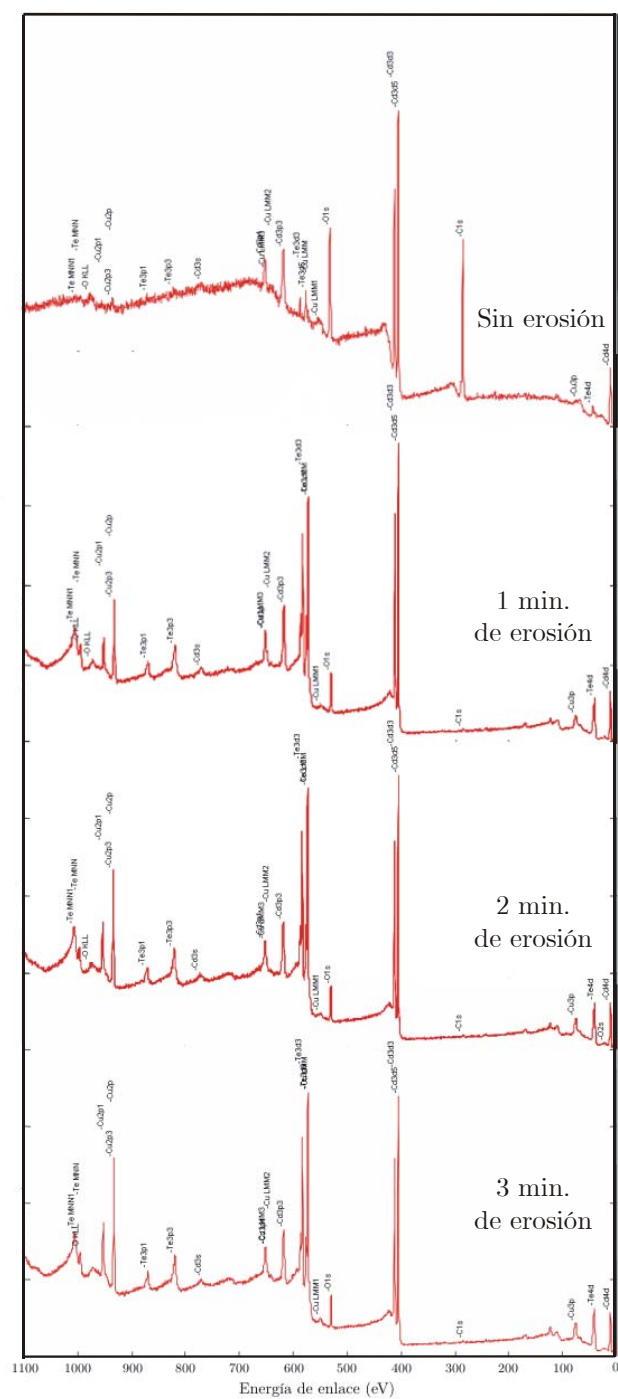


Figura 13.4: Espectro *XPS* correspondiente a la muestra *C5*. El espectro superior corresponde a la muestra sin erosionar y los otros espectros corresponden a la muestra con 1, 2 y 3 min de erosión (a una razón de 49 Å/ min.), para eliminar la contribución de contaminantes superficiales.

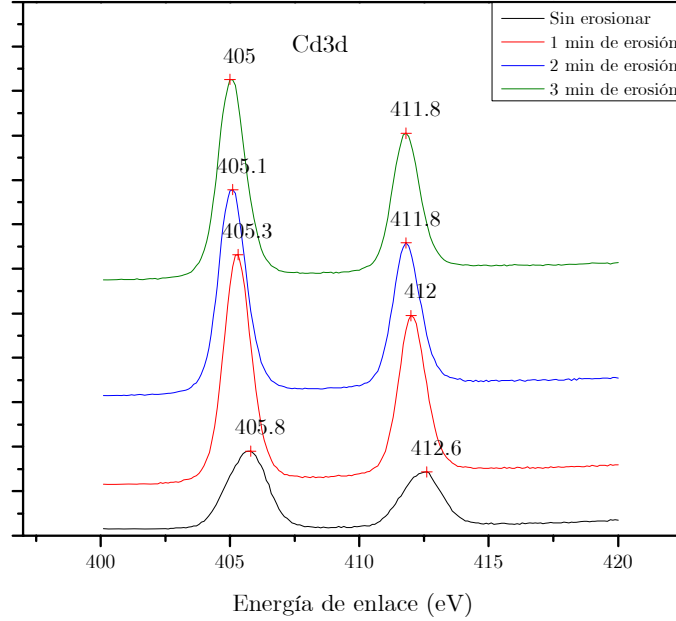


Figura 13.5: Espectro XPS en el intervalo de 400 – 420 eV, en esta región se encuentra la señal correspondiente al $Cd3d$.

la señal correspondiente a $Cd3d5/2$ presenta un corrimiento de $\sim +0.8$ eV entre la muestra sin erosionar y la muestra sometida a 3 min de erosión, además de un cambio en el ancho medio de estas señales. De esta manera podemos suponer que la señal correspondiente a la muestra sin erosión (de ancho medio mayor) proviene del traslape de dos señales, cuyo valor en energía esta en concordancia con los de enlaces de $Cd-O$ y $Cd-Te$. En el caso de enlaces $Cd-Te$ la posición del pico correspondiente a $Cd3d5/2$ se encuentra reportada ~ 405 eV. Análisis hechos sobre un substrato metálico de cadmio, presentan un cambio en la intensidad del pico $Cd3d5/2$ y un corrimiento de $+0.6$ eV, el cual es atribuido a la presencia de enlaces tipo $Cd-O$ en la superficie del material [12]. El corrimiento reportado en la referencia [12], correspondiente a la posición de $Cd3d5/2$, es contrario al reportado en la literatura [61], el cual es de ~ -0.7 eV; pero si consideramos la formación de óxidos y la electronegatividad de los elementos involucrados en la formación de algunos de estos óxidos, podemos observar

que los picos correspondientes a los óxidos de estos elementos presentan un corrimiento hacia altas energías, lo cual hace razonable que en el caso de óxidos de cadmio se observe un efecto similar. Aquí es importante mencionar que el corrimiento es reportado para el cambio en el estado químico del cadmio de Cd neutro a Cd^{+2} ; mientras que para el caso en el cual el $CdTe$ ha sido oxidado no se observa desplazamiento del pico correspondiente a $Cd3d5/2$. Obviamente, en nuestro caso no tenemos $CdTe$ puro, sino que además tenemos la adición de Cu ; que en trabajos previos se ha demostrado que actúa como impureza sustitucional del Cd . Con esto es posible suponer que, además de la oxidación natural de los átomos nativos de la superficie, algunos de los átomos de Cd desplazados no formen enlaces en el interior del material y se difundan hacia la superficie del material haciendo posible la formación de enlaces tipo $Cd-O$ con el oxígeno proveniente del ambiente. En el caso de los espectros con 1,2 y 3 min de erosión parece razonable que las señales $Cd3d5/2 \sim 405\text{ eV}$ y $Cd3d3/2 \sim 411.8\text{ eV}$ corresponda a enlaces $Cd-Te$ reportadas en la literatura en las posiciones $\sim 405\text{ eV}$ y $\sim 411.9\text{ eV}$, con una ligera contribución de algunos enlaces $Cd-O$ aunque en menor cantidad. También no podemos descartar que la señal corresponda a la presencia de cúmulos de Cd metálico, esto debido a que la separación entre la señal del cadmio para el $Cd0$ y $CdTe$ es de $\sim 0.1\text{ eV}$. Sin embargo, cabe mencionar que no se han detectado cúmulos de Cd por ninguna otra técnica.

El espectro correspondiente a $Te3d$, figura 13.6, es muy diferente para la muestra sin erosión y los de las muestras erosionadas. Aquí podemos observar que en la muestra sin erosionar el pico $Te3d5/2$ ($\sim 572.7\text{ eV}$) es de menor intensidad que el pico $Te3d3/2$ ($\sim 576.2\text{ eV}$) caso contrario a las muestras sometidas a erosión. Esta diferencia puede ser explicada con la formación de óxidos de telurio en la superficie de la película, en los cuales el telurio se encuentra formando enlaces con el oxígeno cambiando su estado químico. Cuando el telurio se oxida para formar el compuesto TeO_2 , su estado químico cambia de Te^0 a Te^{+4} presentando un corrimiento de $\sim 3.2\text{ eV}$, mientras que cuando el $CdTe$ se oxida para formar el compuesto $CdTeO_3$ el estado químico del telurio cambia de Te^{-2} a Te^{+4} con un corrimiento de $\sim +3.5\text{ eV}$ [12]. Algunos autores también han reportado un corrimiento de $\sim 3.5\text{ eV}$ en la posición del pico $Te3d5/2$ cuando el $CdTe$ es oxidado, formando TeO_2 en la superficie de este [62]. Una observación que podemos hacer en nuestros espectros es que el corrimiento se

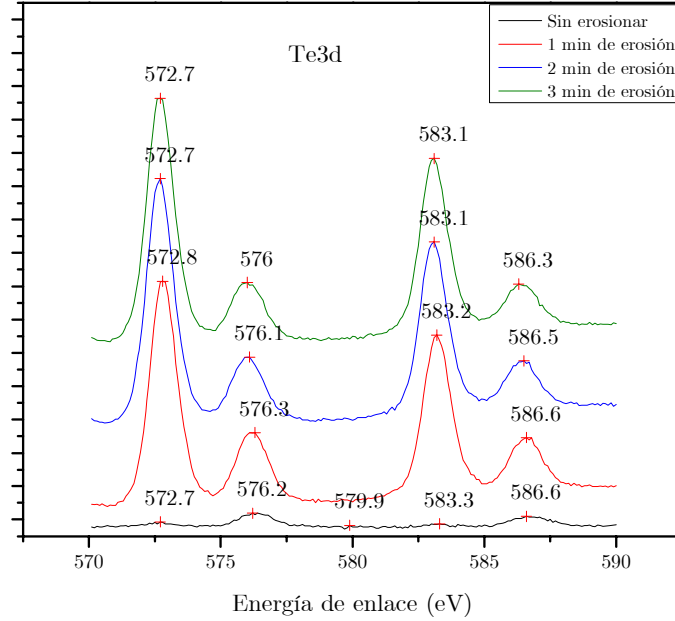


Figura 13.6: Espectros *XPS* correspondientes a la región en donde se observa la señal de *Te3d*. En estos espectros aparecen dos señales correspondientes al Telurio, lo cual indica que éste presenta estados de oxidación Te^{-2} y Te^{+4}

encuentra en $+3.5$ eV para la muestra sin erosionar y va disminuyendo conforme se erosiona la muestra hasta tener un valor de $+3.3$ eV para la muestra con 3 min de erosión, con lo cual estos valores concuerdan con los reportados en la literatura. En el caso del pico correspondiente a *Te3d3/2*, se observa que todos los espectros presentan un ancho medio diferente al correspondiente al pico *Te3d5/2*. De este análisis es posible suponer que la señal correspondiente a *Te3d3/2*, en todos los espectros, esté formada por el traslape de las señales correspondientes a los compuestos TeO_2 y $CdTeO_3$. La presencia del compuesto $CdTeO_3$ es comprensible, ya que este óxido resulta ser de los más estables cuando se oxida el $CdTe$, teniendo una entalpía de formación (ΔH_{of}) de $-154.2 kcal/mol$ en comparación con la del TeO_2 que es de $77.69 kcal/mol$ [63]. La señal correspondiente a *Te3d5/2* se mantiene con-

stante en todos los espectros ~ 572.7 eV, pero difiere de la reportada para el $CdTe$, la cual es de ~ 572.5 eV. Esta diferencia se puede explicar considerando que ésta es el resultado del traslape de las señales correspondientes a enlaces $Cd-Te$ y $Cu-Te$ presentes ya que, como se mencionó anteriormente, el Cu tiende a sustituir al Cd cuando es introducido en la matriz del $CdTe$.

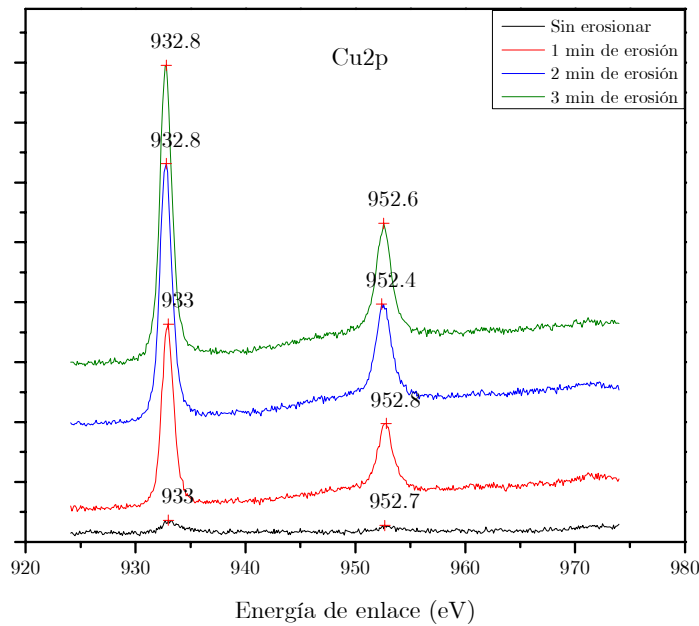


Figura 13.7: Región del espectro correspondiente a la señal $Cu2p$. De estos datos el estado de oxidación del cobre es Cu^{+1} .

Los espectros correspondientes al $Cu2p$ resultan ser muy similares a los casos anteriores, figura 13.7, aunque la muestra sin erosión presenta ligeramente un mayor ancho medio del pico y una mayor asimetría de éste en comparación con los otros espectros. En este espectro la posición del pico correspondiente a $Cu2p_{3/2}$ se encuentra en 933 eV; pero como se mencionó anteriormente este pico es muy ancho y asimétrico. Esta asimetría del pico es debida a la presencia de contaminantes en la superficie, la cual permite que posiblemente el cobre presente diferentes estados químicos. Aunque en esta muestra no se observa la

presencia de un satélite (pico adicional), el cual es observado a mayores energías de enlace de los picos principales $Cu2p_{3/2}$ y $Cu2p_{1/2}$ (~ 9 eV) y es característico cuando el cobre presenta su estado químico Cu^{+2} [64]. La razón señal/ruido en el espectro de la superficie sin erosionar es pequeña, por lo cual no es claro descartar la presencia de dicho satélite. Trabajos en los que se han crecido vidrios de cobre-telurio $(CuO)_x(TeO_2)_{x-1}$, se ha observado que la posición de los picos $Cu2p$ varía de 933 eV a 933.4 eV con variaciones en el intervalo de $x = 0.10-0.40$ y para 0.50 $Cu2p$: 932 eV [65]. Al aumentar la cantidad de CuO , los espectros *XPS* correspondientes a los vidrios presentan una variación del ancho medio de los picos $Cu2p$, el cual se ha atribuido a la presencia de la señal de los estados químicos Cu^{+1} y Cu^{+2} . De esta manera podríamos suponer que en nuestras películas, en la región correspondiente a la superficie de la muestra, es probable que ambos estados químicos del cobre se encuentren presentes debido a la mayor cantidad de oxígeno adsorbido. Sin embargo, al ser eliminada la capa superficial de la muestra los picos correspondientes a $Cu2p$ se desplazan a menores energías ($Cu2p_{3/2}$: 932.8 eV) y el pico adquiere mayor simetría, lo cual lo podemos asociar a la modificación de su estado químico y atribuible a una mayor presencia de Cu^{+1} . Esta suposición puede ser respaldada por la ausencia del satélite asociado a la presencia de Cu^{+2} . Este valor obtenido para $Cu2p_{3/2}$ difiere en ~ 0.4 eV del valor reportado para Cu^{+1} ; aunque hay que tener en cuenta que en este trabajo existe la presencia de enlaces $Cu - Te$, donde es muy posible que el estado químico del cobre sea Cu^{+1} (como en el compuesto Cu_2Te) y esta sea la razón del corrimiento en la energía del pico $Cu2p_{3/2}$.

Los picos correspondientes a $O1s$, de los espectros *XPS* de la muestra erosionada, se encuentran ~ 530 eV, figura 13.8, los cuales de acuerdo a su ancho medio deben estar formados por la convolución de las señales correspondientes a $O1s$ proveniente de enlaces $Te - O$ y $Cu - O$, y muy posiblemente también de enlaces $Cd - O$. En la referencia [65], en la cual se analizan vidrios de cobre-telurio, se ha reportado modificaciones en las energías de enlace del oxígeno cuando se enlaza con átomos de Te en la forma $Te - O - Te$ (*BO*: "bridging oxygens") y con átomos de Cu y Te en la forma $Te - O - Cu$ (*NBO*: "non bridging oxygens"), obteniendo valores de $O1s(NBO)$: 529.1 eV y $O1s(BO)$: 530 eV. De esta manera, los picos correspondientes a $O1s$ en dichas muestras vítreas se encuentran formados por la contribución de señales tipo $O1s(NBO)$ y $O1s(BO)$. En nuestro caso, el corrimiento del pico con

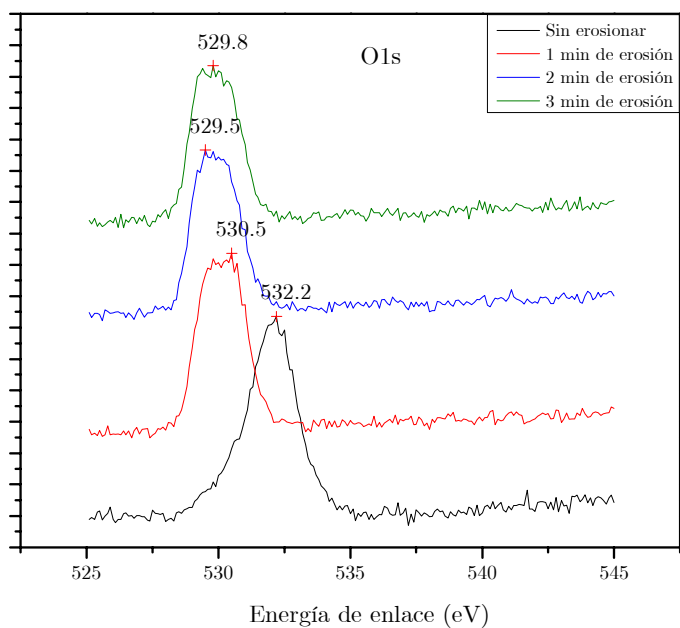


Figura 13.8: Región de la señal $O1s$. En este espectro la señal correspondiente al O , quizás se encuentre formada por la contribución de mas de dos señales.

la erosión es indicativo de la diferencia del entorno químico de los átomos de oxígeno en la superficie con respecto a los del interior de la muestra y, como ya se mencionó, el ancho medio de la señal se debe a la convolución de la señal proveniente de los diferentes enlaces del oxígeno con el Te , Cu y, con menor probabilidad, Cd .

13.4. Difracción de Rayos X (XRD)

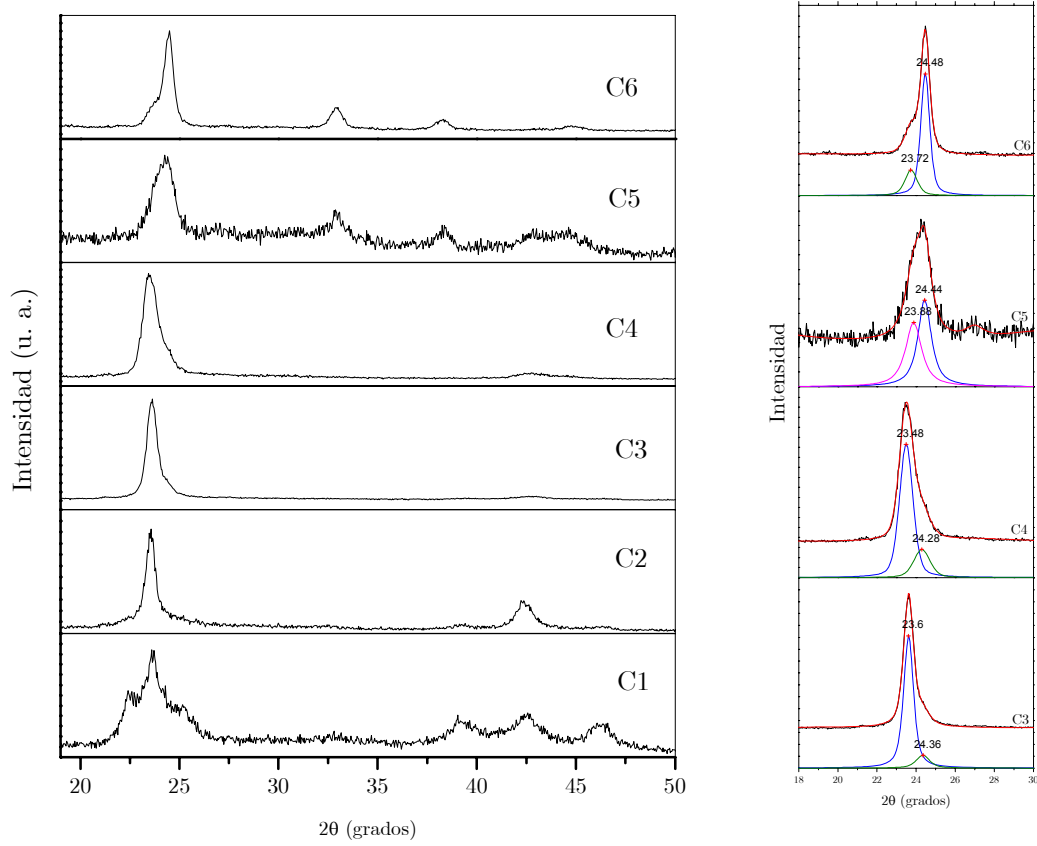


Figura 13.9: Difractogramas correspondientes a la serie crecida con flujo 11sccm. La figura de la derecha corresponde a las deconvoluciones de los picos asociados con los planos de $CdTe$ y Cu_xTe_y .

Los difractogramas de las muestras crecidas con un flujo de oxígeno de 11sccm son presentados en la figura 13.9. En estos observamos que todas las películas resultaron ser policristalinas y donde las muestras $C1 - C4$ presentan el pico característico del $CdTe$ correspondiente a los planos $(111)C/(002)H$ ubicados en $2\theta \sim 23.7^\circ$. En la muestra $C1$ se puede observar una mezcla de fases cúbica y hexagonal de $CdTe$, lo cual concuerda con el

análisis del capítulo anterior, en donde la incorporación de oxígeno en la estructura del $CdTe$ induce la formación de ambas fases del material. Conforme se incorpora Cu en las películas, las intensidades de los picos correspondientes a los planos $(110)H/(220)C$, $(103)H$ y $(311)C$ disminuyen, mientras que la de la dirección de crecimiento $(111)C/(002)H$ aumenta. A partir de la muestra $C3$ se observa aparición de un ligero hombro en $2\theta \sim 24.4^\circ$. Este hombro pareciera que se desplaza conforme se incorpora mayor cantidad de Cu en nuestro material, por lo cual se realizó un análisis cuidadoso mediante una deconvolución de los difractogramas utilizando el programa Peak-Fit (Figura 13.9). La deconvolución muestra como este pico aumenta de intensidad, en las muestras $C3 - C6$, mientras que el pico correspondiente al plano $(111)C/(002)H$ disminuye. Además, en los difractogramas de las muestras $C5 - C6$ es notoria la presencia de otros picos, los cuales no corresponden a la estructura del $CdTe$, por lo que se realizó una revisión de las tarjetas correspondientes a los difractogramas de polvos de diferentes compuestos formados por los elementos empleados en nuestras películas; el análisis hecho indica que estos picos están en buena correspondencia con algunos de los compuestos de la familia del Cu_xTe_y [66]-[72]. La formación de estos compuestos es de esperarse ya que en trabajos previos se ha observado que el Cu desplaza al Cd ; esto debido a que el Cu resulta ser más electronegativo que el Cd , 1.90 y 1.69 respectivamente; además de que posee un radio iónico muy similar $0.96 \text{ \AA}$ (Cu^{+1}) y $0.97 \text{ \AA}$ (Cd^{+2}).

En esta serie es importante observar que las muestras elaboradas con altas potencias de Cu , las cuales presentan altos porcentajes de oxígeno, no se detecta evidencia de la presencia de picos de difracción atribuibles a óxidos de Te o de Cu . Esto no descarta la existencia de este tipo de compuestos (o enlaces, como se mostró con los resultados de *XPS*) en las muestras, sólo que el tamaño de los agregados debe ser de orden nanométrico pues no son detectables por difracción de *rayos X*.

Los difractogramas de la serie crecida con flujo de $13 sccm$ se presentan en la figura 13.10. Como se puede observar en esta serie hay películas totalmente amorfas y otras con una combinación de picos de naturaleza policristalina. La señal ancha, que evidencia al material amorfo, presenta su máximo en el intervalo de $2\theta \sim 20 - 28^\circ$, lo cual nos indica que el material obtenido corresponde a algún óxido de $CdTe$, ya que estos óxidos presentan picos de difracción precisamente alrededor de $2\theta \sim 28^\circ$. Aquí es importante observar como

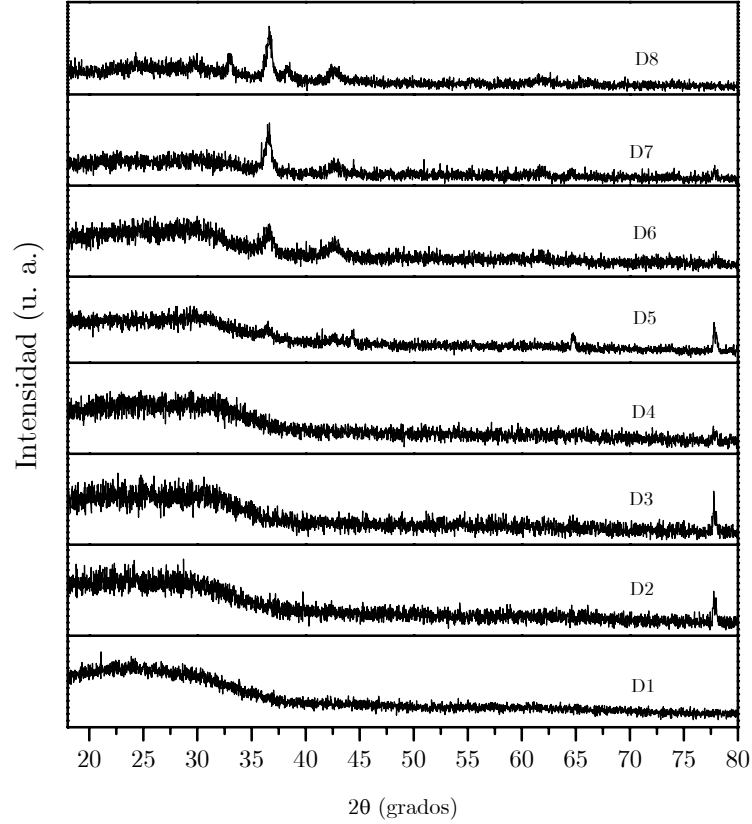


Figura 13.10: Difractogramas de la serie crecida con flujo de oxígeno de 13sccm . Esta serie resultó ser amorfa con picos definidos correspondientes al Cu_2O y un pico ancho alrededor de $2\theta = 28^\circ$.

el CdTe es muy sensible a pequeños cambios en la cantidad de oxígeno incorporado a la cámara, es decir, las muestras crecidas con un flujo de 11sccm fueron policristalinas, pero al aumentar este flujo a 13sccm las muestras adquieren una estructura de tipo amorfo. Al incorporar Cu en las películas la señal amorfa disminuye en intensidad dando paso a la formación de picos asociados a óxidos de Cu . A bajas potencias podemos observar la presencia de picos en $2\theta \sim 77.7^\circ$, el cual puede ser asignado a la difracción del plano $(222)\text{C}$ del Cu_2O ubicado en $2\theta \sim 77.68^\circ$. A partir de la muestra $D5 - D8$ se observa la aparición de otros picos en $2\theta \sim 36.6^\circ$ y 45.6° , los cuales corresponden a los planos $(111)\text{C}$ y $(200)\text{C}$

del Cu_2O . La aparición de este tipo de óxidos es de esperarse, ya que a diferencia de la serie anterior, la cantidad de oxígeno incorporada en las muestras es mucho mayor debido a que ahora estamos partiendo de un compuesto asociado con un óxido de $CdTe$. En consecuencia, la cantidad de Cd y Te es menor, por lo que existe una mayor probabilidad de que el Cu se enlace con los átomos de oxígeno. Es importante mencionar que no hay evidencia de la formación de CuO , en concordancia con los resultados de *XPS*.

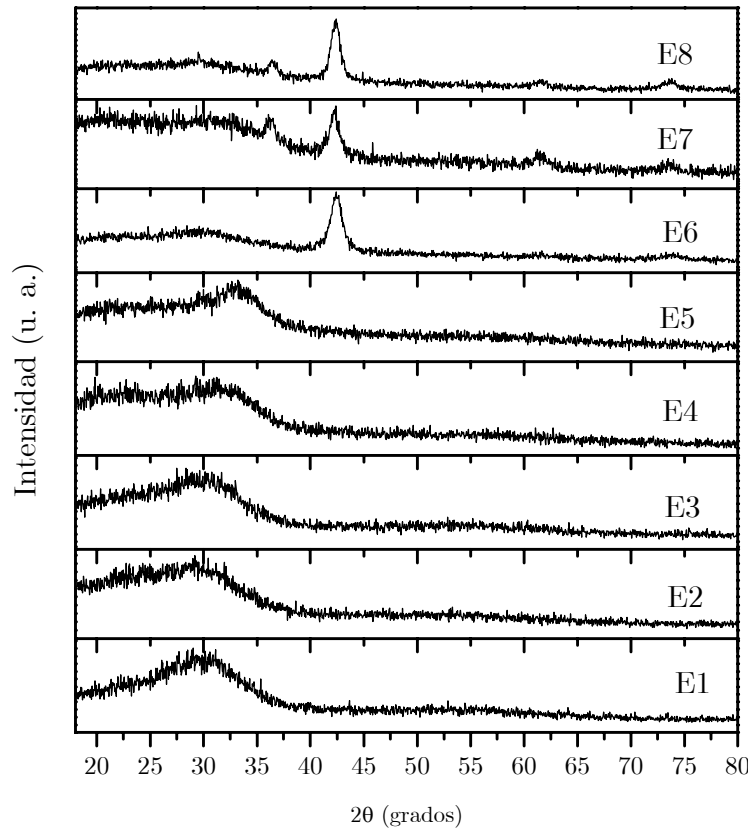


Figura 13.11: Difractogramas serie crecida con 15 *sccm* de oxígeno. Los picos bien definidos corresponden al Cu_2O .

Las muestras crecidas con flujos 15 y 17 *sccm*, también resultaron ser amorfas y, para altas concentraciones de Cu , con picos identificables con óxidos de cobre (figuras 13.11 y 13.12).

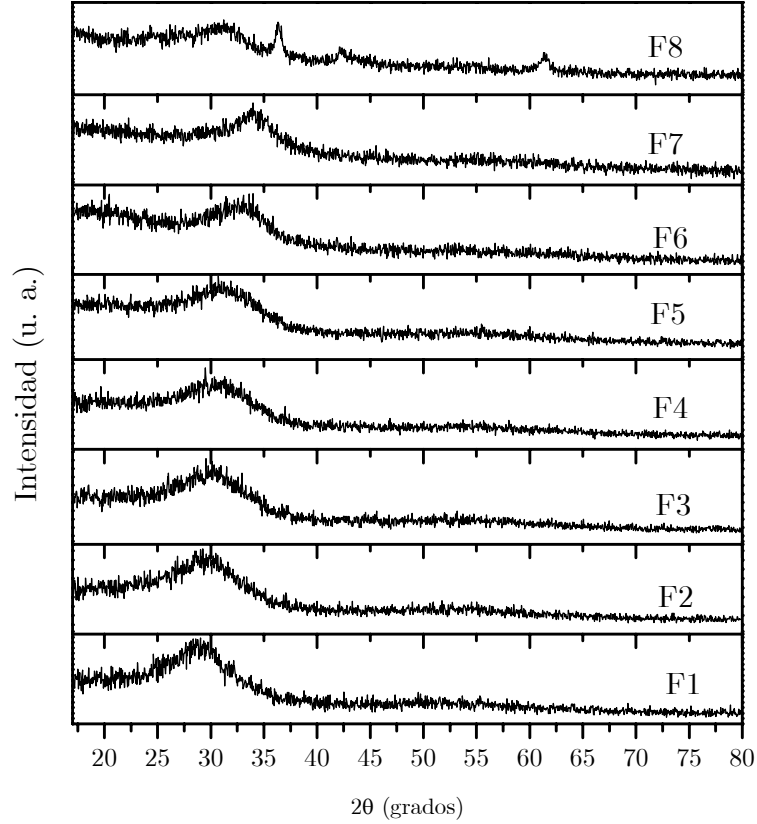


Figura 13.12: Difractogramas serie 17sccm, la presencia de reflexiones de planos correspondientes al Cu_2O solamente es observada en la muestra F8 . Por composición hemos observado que la muestra que solamente contiene oxígeno está en correspondencia con el $CdTe_2O_5$.

La señal ancha correspondiente a los óxidos de $CdTe$ amorfos, en las muestras depositadas sin Cu , se encuentra centrada alrededor de $2\theta \sim 29^\circ$ en ambas series. Para estas series los resultados obtenidos por *EDS* muestran que los posibles óxidos formados corresponden al $CdTeO_3$ para la muestra con flujo 15sccm y $CdTe_2O_5$ para la muestra con flujo 17sccm. Para el caso del $CdTeO_3$, este puede poseer estructuras cúbica y monocónica[73]-[14], siendo esta última la observada en materiales amorfos; mientras que el $CdTe_2O_5$ ha sido obtenido en su fase monocónica [74]. En ambas series se puede observar un desplazamiento de esta

banda ancha hacia ángulos mayores; que en el caso de la serie con flujo 15sccm su máximo desplazamiento es alcanzado en la muestra crecida con una potencia en el blanco de Cu de 40 W , ubicándose el máximo en $2\theta \sim 33^\circ$; mientras que para la serie crecida con flujo 17sccm , este valor es alcanzado hasta la muestra crecida con una potencia en el blanco de cobre de 60 W . Este corrimiento podemos atribuirlo a la distorsión de la estructura debido a la incorporación de Cu . Cuando la distorsión máxima es alcanzada y se incorpora más Cu , el material responde generando picos de óxido de cobre. El origen del fondo amorfo es atribuible a la presencia de óxidos Cu y de CdTe de tamaño nanométrico. En las muestras crecidas con potencias de cobre mayores a 40 W , para la serie con flujo 15sccm , y para la muestra crecida con 70 W en el blanco de Cu , serie con flujo 17sccm , se observa la presencia de picos en $2\theta \sim 36^\circ$ y 42° , los cuales corresponden a la difracción de los planos (111) y (200) del Cu_2O cúbico, lo cual nos indica la formación de cúmulos de este material en las películas crecidas con altas concentraciones de Cu .

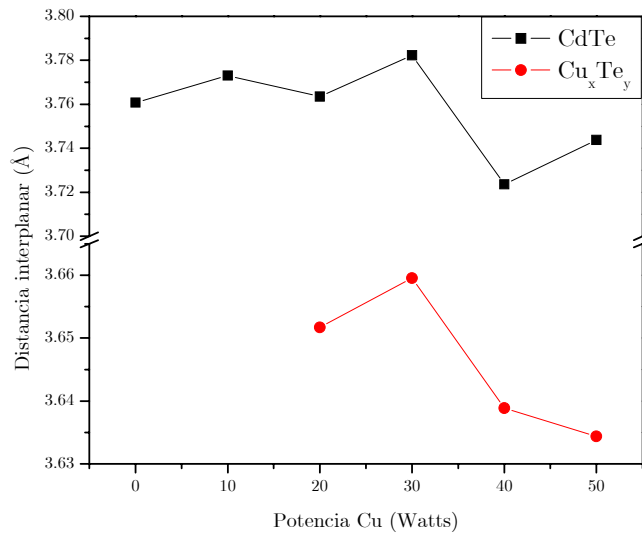


Figura 13.13: Distancia interplanar calculada para las muestras crecidas con flujo de oxígeno de 11sccm .

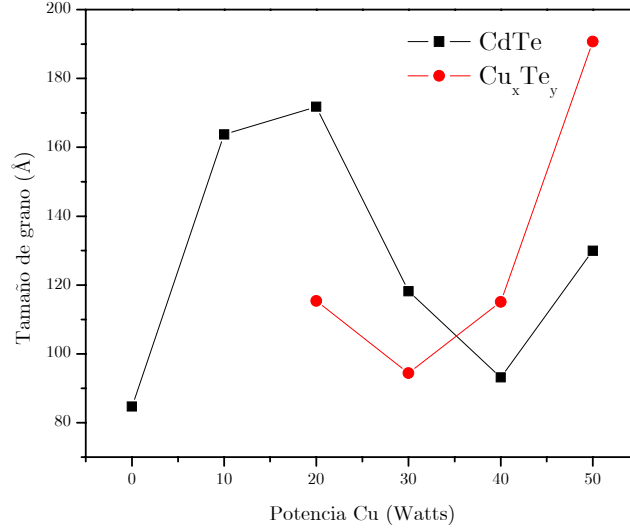


Figura 13.14: Tamaño de grano en función de la potencia aplicada al blanco de Cu para las muestras de la serie crecida con flujo de $11sccm$.

En el caso de las películas crecidas con flujo de oxígeno de $11sccm$ (y donde toda la serie fue de naturaleza policristalina), la distancia interplanar fue calculada utilizando el pico correspondiente a la difracción de los planos $(111)C/(002)H$ de la estructura tipo $CdTe$, cuadros negros en la figura 13.13, así como la señal originada por la difracción asociada a los compuestos de Cu_xTe_y , círculos rojos en la misma figura. Considerando la distancia interplanar del $CdTe$, vemos que las muestras $C1 - C4$ presentan un valor por encima del reportado para las muestras en su fase cúbica ($3.742 \text{ \AA}$) y hexagonal ($3.750 \text{ \AA}$). Esto es indicativo de que en el material hay una presencia de esfuerzos debidos a una expansión de la red a bajas concentraciones de Cu . En el caso de las muestras $C5$ y $C6$, las cuales fueron crecidas con potencias de Cu de 40 y 50 W, se observa una ligera disminución en este parámetro de red. Esto puede ser explicado considerando que en las muestras $C1 - C4$ el material predominante es $CdTe$, en donde además de Cu debe existir la presencia de oxígeno en la estructura; lo cual, como se vio en la sección anterior, favorece la creación

de esfuerzos debido a la expansión de la red del $CdTe$. En las muestras $C5$ y $C6$ la ligera disminución de esfuerzos puede deberse al cambio de compuesto formado, ya que en estas dos muestras se observa una mayor presencia del compuesto Cu_xTe_y . La figura 13.14 muestra el tamaño de grano calculado para las mismas muestras (flujo $11sccm$) a partir de los picos de difracción mencionados en el párrafo anterior y empleando la formula de Debye-Scherrer. Los resultados muestran un aumento en el tamaño de grano conforme se incorpora el Cu en pequeñas cantidades y un aumento de éste para mayores concentraciones de cobre. Este comportamiento es un reflejo de los fuertes cambios estructurales que ocurren en las películas debido a los cambios en composición. El tamaño de grano menor ($\sim 85 \text{ \AA}$) corresponde a la película crecida sin cobre; el tamaño de grano mayor ($\sim 190 \text{ \AA}$) corresponde a la película con la mayor concentración de cobre. Entre estos dos extremos aparecen las zonas de transición para el material tipo $CdTe$ y el material tipo Cu_xTe_y .

13.5. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Como parte del análisis estructural de las muestras se utilizó la técnica de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (*HRTEM*) para analizar algunas de las películas crecidas con flujo de oxígeno de 11 sccm . Las micrografías fueron en promedio 40 imágenes por muestra, de las cuales se seleccionaron las de mejor calidad así como las más representativas. Estas fueron analizadas utilizando el programa Digital Micrograph de Gatan, para obtener la transformada rápida de Fourier (*FFT*) de la imagen. Una vez obtenida la *FFT* y con ayuda de las tablas de difracción de *rayos X*, se procedió a medir distancias y ángulos entre planos; y de esta manera obtener la identificación de las estructuras contenidas en el material. Para ayudar a identificar algunas de las estructuras presentes en las muestras se utilizó el programa CaRIne para simular la estructura del material y obtener el patrón de difracción en la red recíproca de la estructura simulada. Los datos utilizados en la simulación de las estructuras se presentan en la tabla 13.1.

Inicialmente se muestran resultados de la película crecida sin cobre (muestra *C1*). Una primera revisión de las imágenes de *HRTEM* nos indica que la muestra presenta regiones policristalinas, así como regiones con presencia de material amorfo en algunas zonas, esto lo podemos atribuir a la formación de micro- o nano-cristales de diferentes óxidos en las películas. Las distancias y los ángulos medidos para identificar la estructura son presentados en la tabla 13.2. De estos resultados, encontramos que las distancias interplanares observadas en esta imagen corresponden al *CdTe* hexagonal con un eje de zona $\mathbf{B} = [001]$, figura 13.15. En la referencia [36], se encuentran algunos estándares de patrones de difracción indizados. Comparando nuestros resultados con los correspondientes a la estructura hexagonal, vemos que la razón entre las longitudes, medidas a partir del haz transmitido hasta el plano (100) (*L*) al plano (0 $\bar{1}$ 1) (*M*), es $M/L = 1.139$, para el estándar mientras que nuestras mediciones nos dan: $M/L = 1.152$. Otra comparación es utilizando los ángulos reportados los cuales son: $\alpha_{0\bar{1}1/1\bar{2}2} = 26.03^\circ$ y $\alpha_{100/1\bar{1}1} = 63.97^\circ$, los cuales son muy cercanos a valores que hemos encontrado $\alpha_{0\bar{1}1/1\bar{2}2} = 27.58^\circ$ y $\alpha_{100/1\bar{1}1} = 65.85^\circ$. Las diferencias se encuentran dentro de la incertidumbre en nuestras mediciones. La figura 13.15 también muestra la estructura y la *FFT* simuladas con los datos de la tabla 13.1 a partir del eje de zona $\mathbf{B} = [001]$. En esta figura

<i>CdTe</i> cúbico					
Grupo espacial: $F - 43M$					
Parámetro de red: 6.481 Å					
Átomo	Wyckhoff	x	y	z	Factor de ocupación
<i>Cd</i>	$4a$	0.507	1.581	0.443	1
<i>Te</i>	$4a$	0.554	0.973	0.375	1
<i>CdTe</i> hexagonal					
Grupo espacial: $P63MC$					
Parámetro de red: $a = 4.58$ Å, $c = 7.50$					
Átomo	Wyckhoff	x	y	z	Factor de ocupación
<i>Cd</i>	$2b$	0.3333	0.6667	0	1
<i>Te</i>	$2b$	0.3333	0.666	0.375	1
<i>Te₂O₅</i> monoclinico					
Grupo espacial:					
Parámetro de red: $a = 5.3680$ Å, $b = 4.6960$, $c = 7.9550$ y $\beta = 104.82$					
Átomo	Wyckhoff	x	y	z	Factor de ocupación
<i>Te</i>		0.25722	0	0.01238	1
<i>Te</i>		0.14156	0.61299	0.38131	1
<i>O</i>		0.16350	0.20390	0.79480	1
<i>O</i>		0.03770	0.27050	0.09880	1
<i>O</i>		0.53550	0.26590	0.09350	1
<i>O</i>		0.66070	0.32730	0.77170	1
<i>O</i>		0.87130	0.46790	0.50820	1

Tabla 13.1: Parámetros empleados para la simulación de las estructuras correspondientes al *CdTe* (cúbico y hexagonal) así como *Te₂O₅* (monoclinico). Datos tomados de [75] y [76].

podemos observar la notable concordancia entre las *FFT's* obtenidas experimentalmente y el simulada.

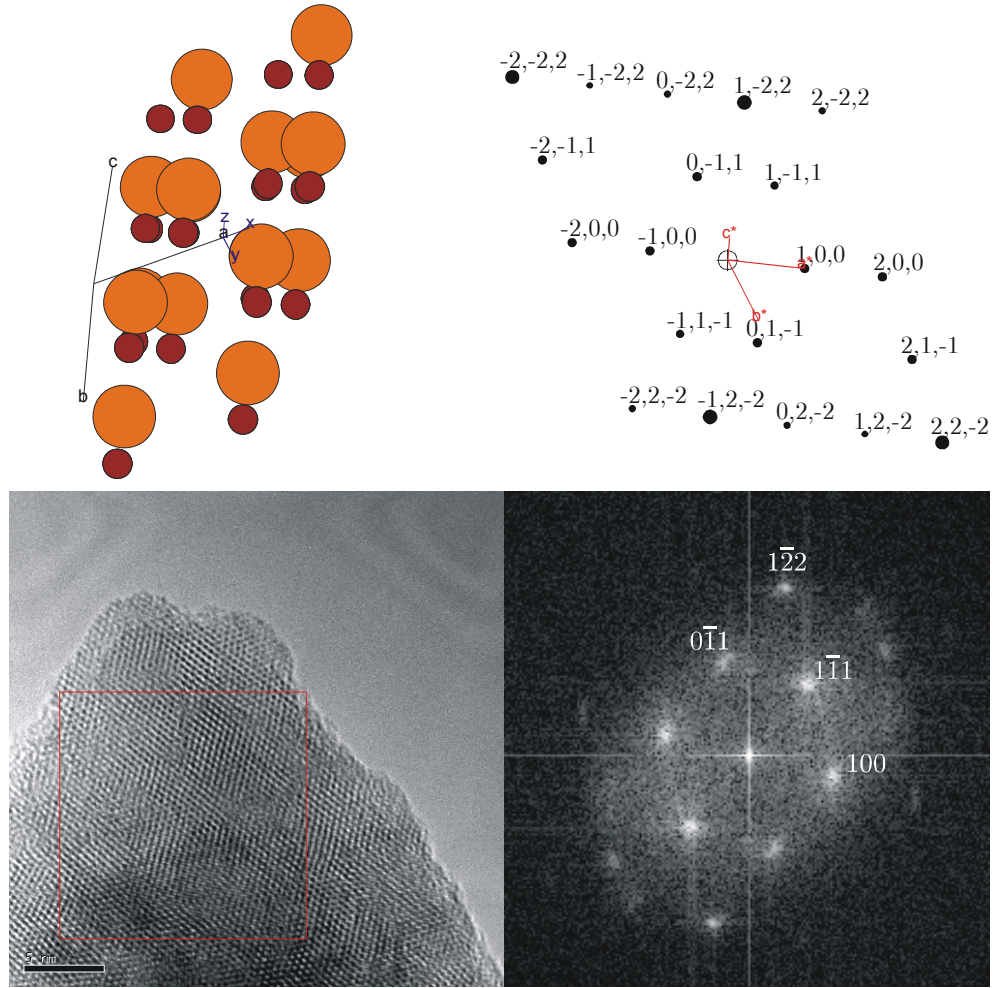


Figura 13.15: Micrografía correspondiente a una región de la muestra *C1*. En la imagen se muestra la *FFT* de una zona en la micrografía, así como la *FFT* simulada con el programa *CaRIne*.

En la *FFT* de la figura 13.15 podemos observar la presencia de algunos otros puntos extras, los cuales pueden ser atribuidos a diferentes tipos de defectos como lo son los originados por la presencia de fronteras de granos o por fronteras de fase. Se habla de una frontera de grano cuando diferentes granos de un material tienen la misma estructura y la misma

d_{medida} (nm)	d_{tablas} (nm)	$\acute{indices}$	$\acute{angulo}$ <i>entre planos</i>	α_{medido} (grados)	$\alpha_{calculado}$ (grados)
4.08	3.98	100	100/ $0\bar{1}1$	118.87	116.23
3.54	3.52	$0\bar{1}1$	100/ $1\bar{1}1$	65.85	63.76
3.53	3.52	$1\bar{1}1$	$0\bar{1}1/1\bar{1}1$	52.73	52.46
1.97	1.95	$1\bar{2}2$	$0\bar{1}1/1\bar{2}2$	27.58	26.23
<i>CdTe</i> Hexagonal					
<i>PDF</i> #19 – 0193					
$B = [011]$					

Tabla 13.2: Distancias interplanares y ángulos (medidos y calculados) utilizados para la indización de la figura 13.15

composición; mientras que en el caso de una frontera de fase, la estructura y la composición son totalmente diferentes entre granos adyacentes. En nuestro caso la aparición de estos puntos extras en la *FFT* la podemos atribuir a los granos cercanos al borde de la región analizada, los cuales corresponden al mismo compuesto.

La figura 13.16 corresponde a una ampliación de una región del centro de la figura 13.15, con su respectiva *FFT*. Cerca del centro de esta ampliación (Figura 13.16) observamos una modificación en el ordenamiento de los átomos, las flechas en la imagen indican la región. La imagen inferior muestra los resultados obtenidos después de aplicarle una máscara a la imagen superior de la figura. Esta máscara se aplicó con la intención observar si el arreglo se modificaba tomando sólo los puntos de difracción correspondientes a la estructura del *CdTe* para reproducir la imagen. Al seleccionar el área y obtener su *FFT* encontramos que no se modifica la estructura del *CdTe* pero las intensidades de los puntos correspondientes a los planos 100 y 122 (figura 13.15) cambian. Esto es indicativo de que en las muestras pueden existir regiones en las cuales, debido a la presencia de dislocaciones creadas durante el crecimiento, se modifican las orientaciones cristalográficas en la cuales el material está siendo depositado.

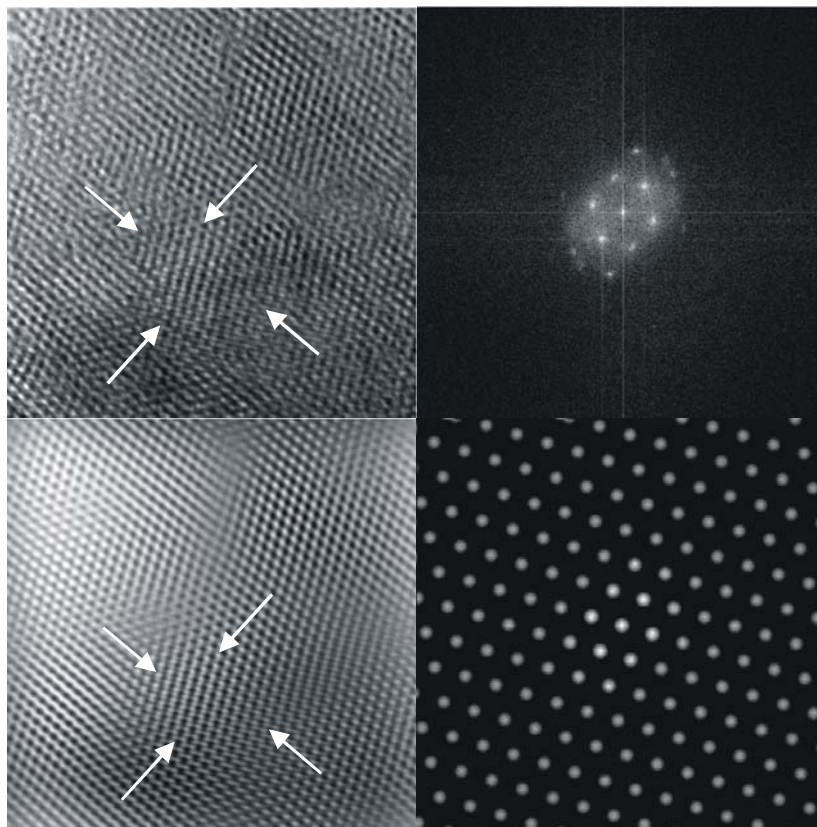


Figura 13.16: La imagen superior corresponde a la ampliación de una zona seleccionada de la figura 13.15 con su respectiva *FFT*. La imagen inferior muestra la máscara aplicada a la *FFT* de la imagen superior para obtener una imagen más limpia.

La figura 13.17 corresponde a otra zona de la muestra *C1*. En la imagen correspondiente a la *FFT* observamos que existe cierta cantidad de material amorfo, así como la presencia de un anillo el cual es indicativo de que nuestro material es policristalino. Algunos puntos de difracción han sido identificados como *CdTe* hexagonal, y la presencia de puntos extras en el patrón puede ser atribuida a la gran cantidad de fallas observadas en esta zona (ver figura 13.17). En la imagen de la izquierda, las flechas nos indican algunas de las fallas presentes en la muestra, las cuales corresponden a fallas del tipo de frontera doble (Twin Boundary (*TB*)) y fallas de apilamiento (Stacking Faults (*SF*)). Este tipo de defectos han sido observados en materiales que crecen con estructuras *fcc* y *hcp*. El recuadro en la figura,

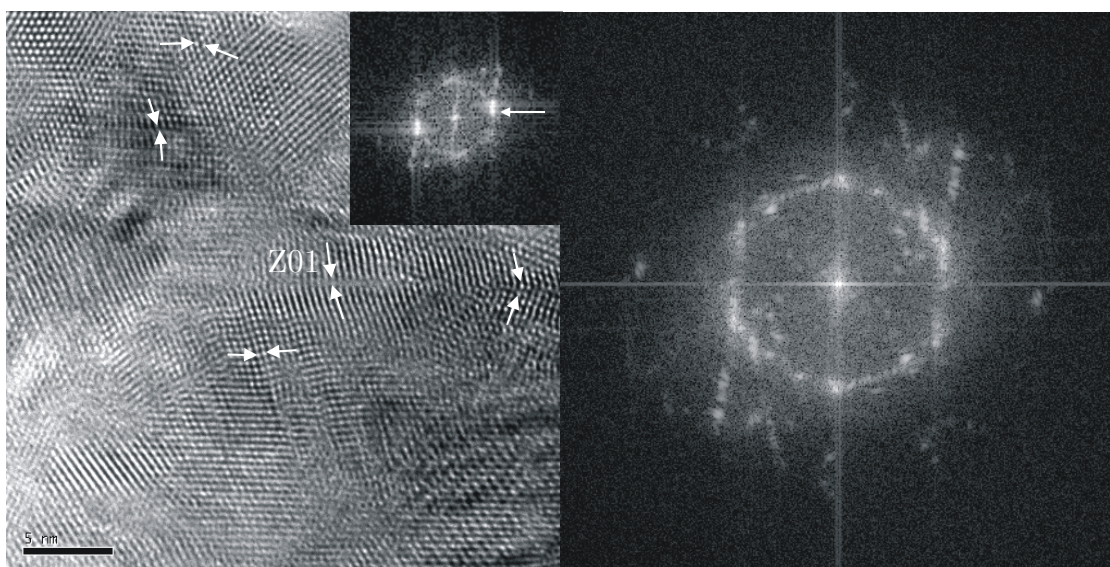


Figura 13.17: En la micrografía correspondiente a la muestra *C1* se puede observar la presencia de diferentes tipos de fallas presentes en la película.

corresponde a la *FFT* de la zona *Z01*, la presencia del punto de difracción extra, indicado por la flecha, puede ser atribuida a una falla tipo *SF*. Además, podemos suponer que estas fallas son creadas por fronteras de grano (*GB*) presentes en la muestra y aunque no se ha podido identificar en esta imagen la presencia de algún otro compuesto, posiblemente, algunas de las fallas que observamos también se deban a la presencia de fronteras de fase (*PB*), debido a que el material crecido pueda no corresponder a *CdTe* puro (debido a la incorporación de oxígeno).

A diferencia de las otras técnicas empleadas para caracterizar nuestro material, una revisión de las imágenes de *HRTEM* en diferentes zonas de la muestra, nos ha permitido identificar la presencia de óxidos de telurio. En la figura 13.18 se presentan 3 diferentes imágenes con sus respectivos patrones de difracción, y en las Tablas 13.3-13.6 se encuentran las distancias interplanares, así como los ángulos medidos; y se comparan con los valores correspondientes en las tablas de difracción de *rayos X* utilizadas para la indización de los patrones. La figura 13.18 A, nos indica la posible presencia de Te_4O_9 hexagonal, un óxido de telurio no muy común en las películas de *CdTe*. Los valores obtenidos en las distancias

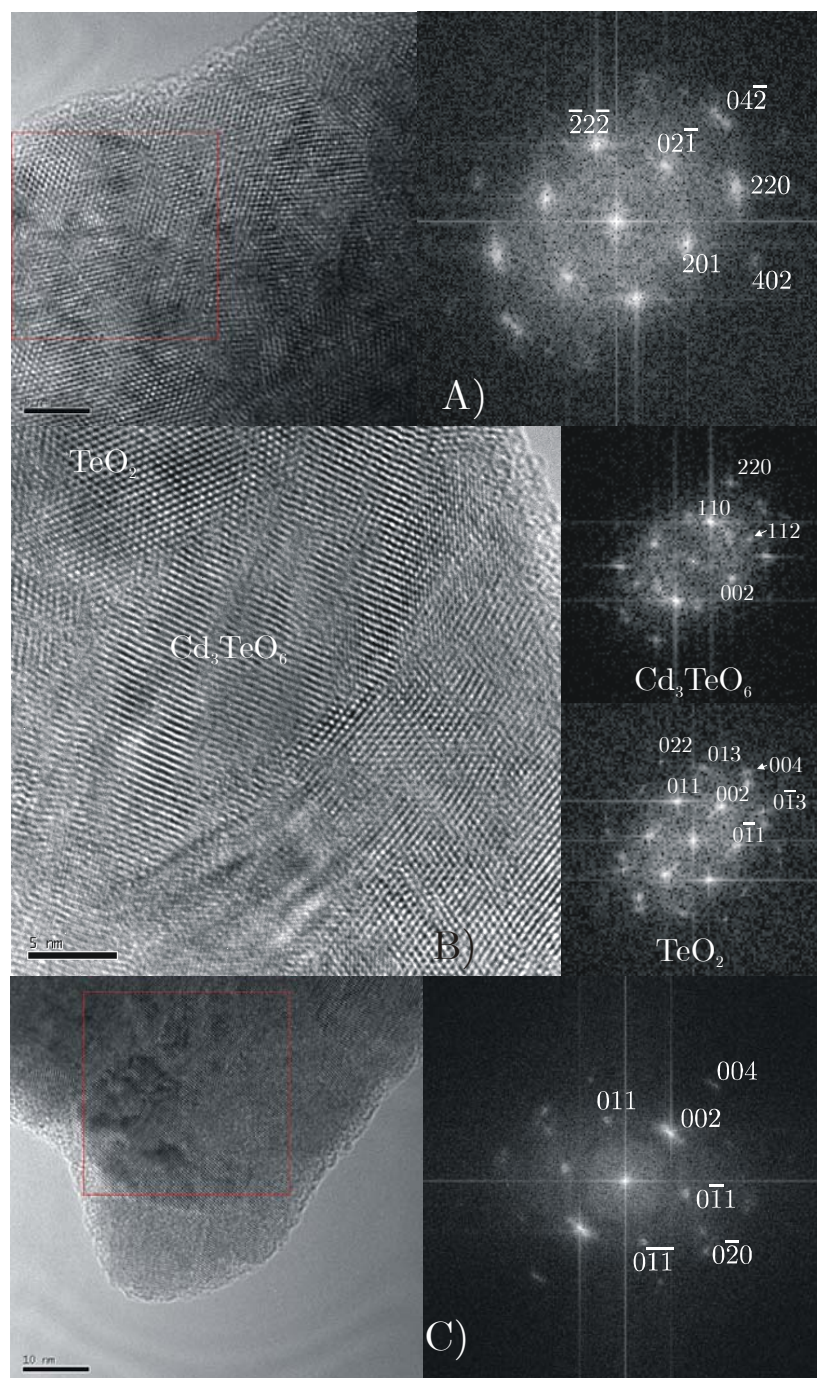


Figura 13.18: Tres diferentes zonas correspondientes a la muestra C1. En estas imágenes se encuentran señaladas las regiones en donde se ha detectado la presencia de diferentes óxidos.

d_{medida} (nm)	d_{tablas} (nm)	$índices$	$ángulo$ <i>entre planos</i>	α_{medido} (grados)	$\alpha_{calculado}$ (grados)
3.94	3.89	02 $\bar{1}$	$\bar{2}2\bar{2}/201$	128.19	123.46
3.89	3.89	201	$\bar{2}2\bar{2}/220$	89.90	90
3.57	3.53	$\bar{2}2\bar{2}$	02 $\bar{1}/201$	66.01	66.92
2.33	2.33	220	$\bar{2}2\bar{2}/02\bar{1}$	55.59	56.53
2.01	1.94	402	02 $\bar{1}/220$	34.11	33.46
1.98	1.94	04 $\bar{2}$			
Te_4O_9 Hexagonal					
PDF#27 – 1448					
$B = [2\bar{2}2]$					

Tabla 13.3: Indización correspondiente a la imagen a) en la figura 13.18

d_{medida} (nm)	d_{tablas} (nm)	$índices$	$ángulo$ <i>entre planos</i>	α_{medido} (grados)	$\alpha_{calculado}$ (grados)
4.04	4.00	002	110/002	91.11	90
3.96	3.93	110	110/112	44.24	44.47
2.85	2.80	112			
1.96	1.96	220			
Cd_3TeO_6 Monoclínico					
PDF#76 – 1007					
$B = [2\bar{2}0]$					

Tabla 13.4: Indización correspondiente al compuesto Cd_3TeO_6 observado en la imagen b de la figura 13.18.

d_{medida} (nm)	d_{tablas} (nm)	$\acute{indices}$	$\acute{angulo}$ <i>entre planos</i>	α_{medido} (<i>grados</i>)	$\alpha_{calculado}$ (<i>grados</i>)
4.00	4.08	011	011/ $0\bar{1}1$	123.91	114.36
4.05	4.08	$0\bar{1}1$	$0\bar{1}1/0\bar{1}\bar{1}$	65.35	65.63
3.75	3.76	002	011/002	60.67	57.18
2.21	2.22	$0\bar{1}3$			
2.18	2.22	013			
1.88	1.88	004			
TeO_2 Ortorr3mbico					
$PDF\#76 - 0680$					
$B = [200]$					

Tabla 13.5: Indizaci3n correspondiente al compuesto TeO_2 observado en la imagen b de la figura 13.18.

interplanares y los 3ngulos para esta imagen, coinciden con los del compuesto Te_4O_9 , pero tambi3n se encuentran muy cercanos a los obtenidos para el $CdTe$ hexagonal. En esta imagen tambi3n podemos encontrar defectos debidos a GB , pero en menor cantidad que los encontrados en la muestra anterior.

En las figura 13.18 B se presentan las FFT de dos regiones diferentes de la imagen de la izquierda. Estas dos zonas corresponden a granos de diferentes compuestos, TeO_2 ortorr3mbico y Cd_3TeO_6 monoclnico. En la figura 13.18 C, la FFT mostrado tambi3n corresponde al TeO_2 ortorr3mbico. En trabajos previos se ha estudiado la presencia de diferentes 3xidos superficiales en pelculas de $CdTe$; en estos trabajos han encontrado que al oxidar la superficie a temperatura ambiente uno de los 3xidos que a menudo se encuentran es el TeO_2 , mientras que a altas temperaturas de oxidaci3n se encuentra presente el $CdTeO_3$. Wang et al., proponen que la formaci3n de estos 3xidos a diferentes temperaturas puede ser atribuida a la diferencia en la cin3tica de reacci3n entre los diferentes compuestos. Por lo cual, debido a que el $CdTeO_3$ presenta una cin3tica de reacci3n m3s lenta que el TeO_2 ,

d_{medida} (nm)	d_{tablas} (nm)	$índices$	$ángulo$ <i>entre planos</i>	α_{medido} (grados)	$\alpha_{calculado}$ (grados)
4.00	4.08	011	011/ $0\bar{1}1$	117.72	114.36
4.01	4.08	$0\bar{1}1$	011/002	59.95	57.18
3.75	3.76	002	$0\bar{1}1/0\bar{1}\bar{1}$	63.75	65.63
1.88	2.22	004			
TeO_2 Ortorrómbico					
PDF#76 – 0680					
$B = [200]$					

Tabla 13.6: Indización de TeO_2 en la imagen c en la figura 13.18

la formación de este último es más probable en muestras oxidadas a temperatura ambiente [12]. En nuestro trabajo las muestras han sido crecidas a 350°C , por lo cual la presencia de TeO_2 no concuerda con lo observado por Wang y esta discrepancia podemos atribuirla a los diferentes métodos de oxidación empleados. En el capítulo anterior, en el cual se obtuvieron muestras de $CdTe$ oxigenado, utilizando la espectroscopia Raman observamos que a bajas presiones de oxígeno se pueden formar bipirámides trigonales (tbp) correspondientes a unidades TeO_4 , las cuales se encuentran presentes en las estructuras $\alpha - TeO_2$ y TeO_2 amorfo; mientras que a presiones altas de oxígeno, y en consecuencia a mayor presencia de éste en la estructura del $CdTe$, se encuentra mayor presencia de pirámides trigonales (tp) asociadas a la estructura del $CdTeO_3$. De esta manera, la identificación del TeO_2 en esta muestra concuerda con lo observado en el capítulo anterior.

La figura 13.19 pertenece a una región de la muestra $C2$, en donde la FFT de la imagen se encuentra formado por anillos, los cuales evidencian la presencia de material policristalino. Estos anillos resultan no ser continuos lo cual nos indica que en esta región el material se encuentra texturizado o que los granos presentes muestran un crecimiento preferencial. El recuadro en la imagen muestra la FFT correspondiente al área seleccionada a la derecha, enmarcada por el cuadro rojo. La revisión de esta estructura, nos indica que se trata de una

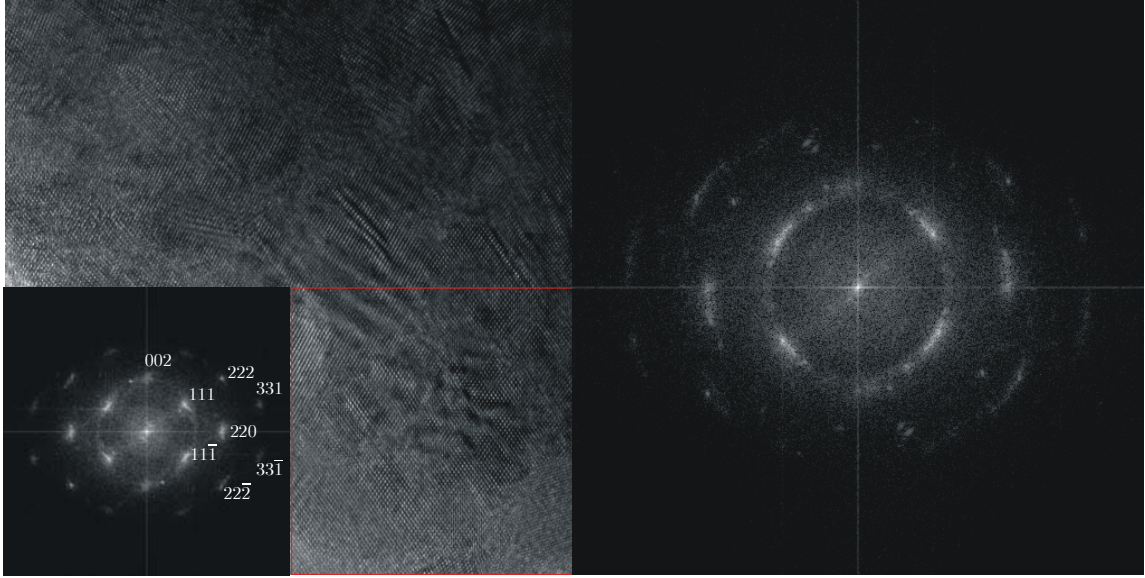


Figura 13.19: Imagen correspondiente a la muestra *C2*, en donde se ha detectado la presencia de *CdTe* cúbico.

estructura tipo *CdTe* cúbico con un eje de zona $\mathbf{B} = [220]$. En la imagen podemos observar que la superficie resulta no ser homogénea y alrededor de estas zonas se pueden observar algunas líneas oscuras las cuales son consistentes con la presencia de patrones de Moiré. Un patrón Moiré es creado debido a la interferencia de un conjunto de planos con la misma periodicidad, en donde uno de estos planos se encuentra rotado o trasladado respecto al otro conjunto de planos [36].

En este caso como podemos observar en la figura 13.20, las flechas señalan las zonas en donde se pueden observar estos patrones. Utilizando el programa Digital Micrograph, hemos aplicado una máscara a la *FFT* con la intención de eliminar la contribución de los puntos que aparecen cerca del haz transmitido. En la figura 13.20 B se muestra la *FFT* con la máscara aplicada y la imagen reproducida con la nueva *FFT*. Con esta nueva imagen podemos ver que los puntos en la *FFT* cercanos al haz transmitido, correspondían a las líneas oscuras de la imagen original, presumiblemente patrones de Moiré. La flecha en la nueva imagen muestra un desplazamiento de los planos del material, con lo cual posiblemente en esta

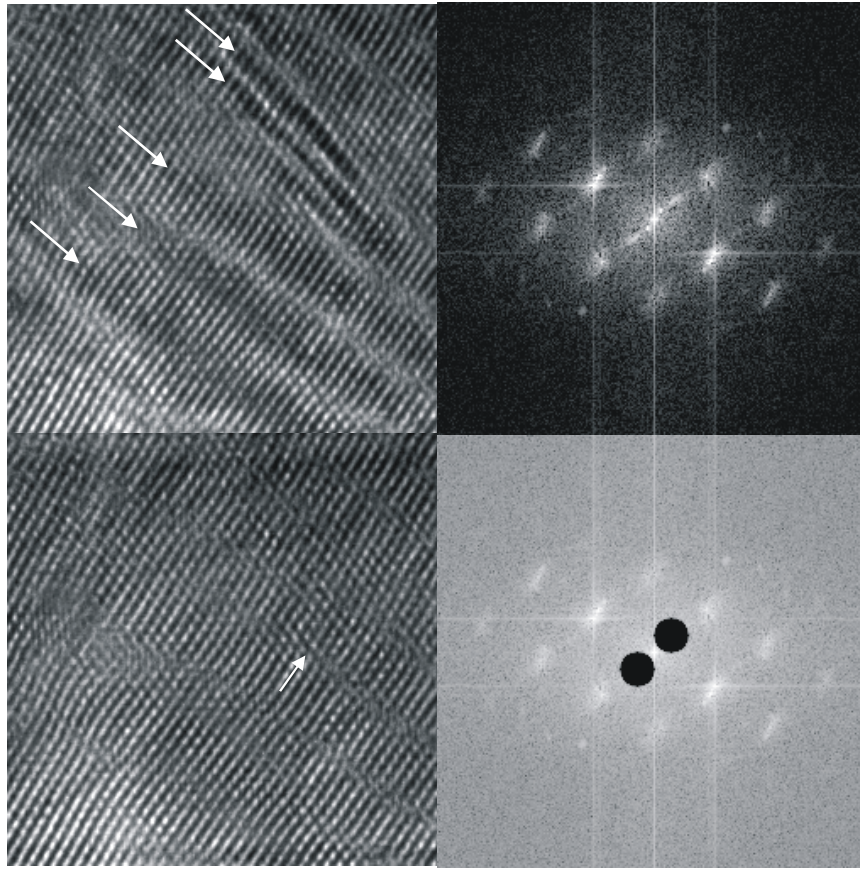


Figura 13.20: La imagen superior corresponde a una zona seleccionada de la figura 13.19, en donde se observa la presencia de posibles patrones Moiré. La imagen inferior corresponde a la misma imagen después de aplicarle una máscara a la *FFT*, eliminando las zonas oscuras de la imagen original.

región los patrones de Moiré sean creados por una traslación de los planos cristalinos del material, a causa de defectos producidos por la traslación de los planos del cristal.

En la imagen de la figura 13.21 algunas zonas de la muestra presentan granos de material cristalino rodeados de material amorfo. En la *FFT* se observa la presencia de dos anillos difusos bastante anchos, los cuales están relacionados con la presencia de material amorfo, el cual puede corresponder a la presencia de óxidos de telurio en las muestras. Además, la aparición de puntos extras en la *FFT* nos indica que existen defectos y granos con diferentes orientaciones. En la región superior izquierda de la imagen puede observarse la presencia

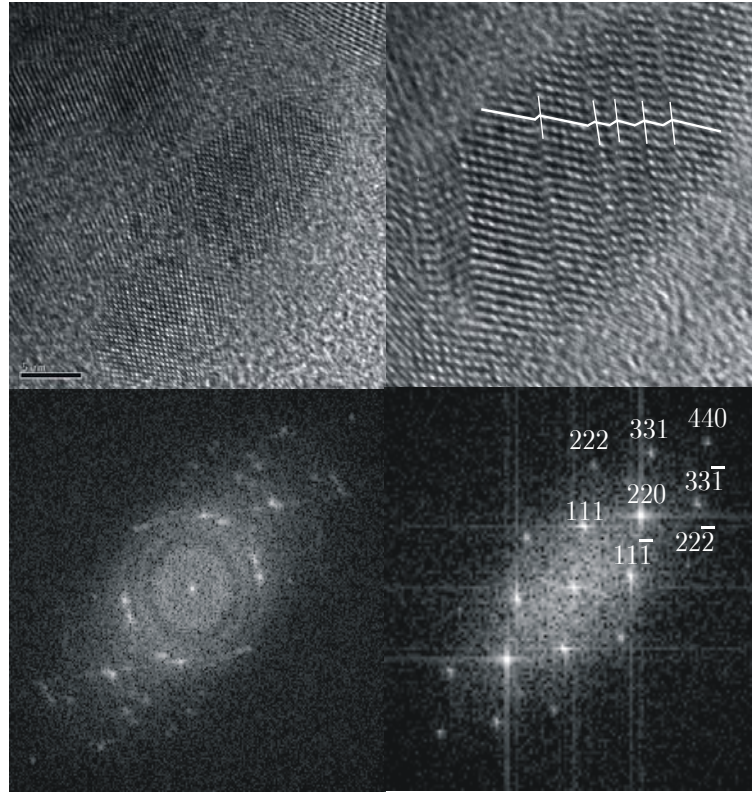


Figura 13.21: Imagen de la muestra *C2* en donde se ha detectado *CdTe* rodeado de material amorfo, posiblemente óxidos de telurio. En la ampliación de la zona correspondiente al grano de *CdTe*, se puede detectar la presencia de fallas de apilamiento en el grano

de planos que presentan fallas cristalográficas. En el recuadro de la imagen observamos la *FFT* correspondiente a un grano de material cristalino, este patrón ha sido indizado y corresponde a la estructura tipo *CdTe* cúbico, con un eje de zona $\mathbf{B} = [220]$.

En la figura 13.22 se muestra la *FFT* del área seleccionada en la imagen de la derecha. Aquí podemos observar la presencia de varios puntos en la *FFT*, algunos de los cuales han sido identificados como *CdTe* hexagonal. En las tablas 13.7–13.8 se presentan los valores de las distancias interplanares y los ángulos medidos. Además de la presencia del óxido TeO_2 en las muestras, en esta imagen se ha podido identificar la presencia de otro óxido, el cual hemos identificado como Te_2O_5 , ver tabla 13.8. La obtención de cristales del óxido Te_2O_5 se ha llevado a cabo a través de la descomposición del TeO_3 por síntesis hidrotérmica [76].

d_{medida} (nm)	d_{tablas} (nm)	$índices$	$ángulo$ <i>entre planos</i>	α_{medido} (grados)	$\alpha_{calculado}$ (grados)
3.84	3.98	100	100/102	46.38	46.60
3.75	3.75	002	002/102	43.83	43.39
2.72	2.73	102			
2.67	2.73	$10\bar{2}$			
1.99	1.91	200			
<i>CdTe</i> Hexagonal					
<i>PDF</i> #19 – 0193					
$B = [0\bar{2}0]$					

Tabla 13.7: Indización correspondiente al *CdTe* hexagonal observado en el patrón de difracción de la figura 13.22.

d_{medida} (nm)	d_{tablas} (nm)	$índices$	$ángulo$ <i>entre planos</i>	α_{medido} (grados)	$\alpha_{calculado}$ (grados)
3.96	4.00	011	011/01 $\bar{1}$	62.54	62.81
3.90	4.00	020	011/020	31.61	31.41
2.33	2.34	01 $\bar{1}$			
<i>Te</i> ₂ <i>O</i> ₅ Monoclínico					
<i>PDF</i> #43 – 1047					
$B = [\bar{2}00]$					

Tabla 13.8: Indización del *Te*₂*O*₅ observado junto con el *CdTe* en la figura 13.8.

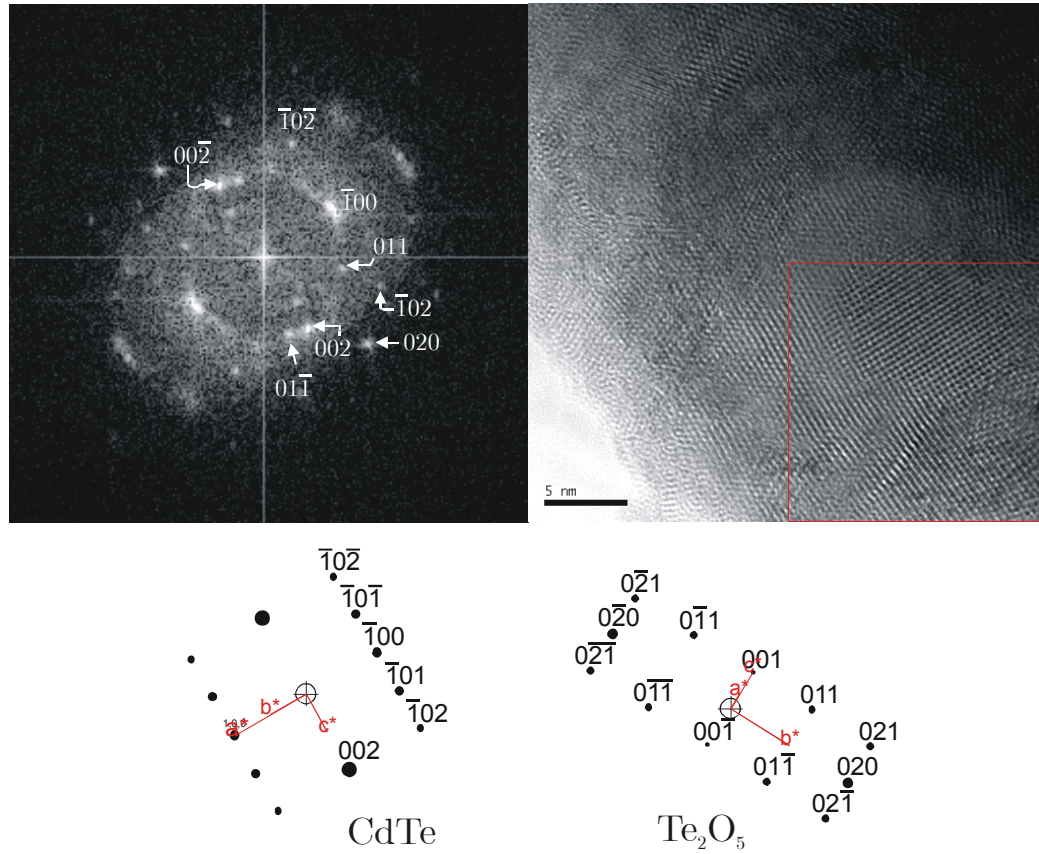


Figura 13.22: La *FFT* de la micrografía, muestra la presencia de puntos extras atribuidos a la presencia de *CdTe* y de *Te₂O₅* en la muestra *C2*.

Para compara la indización hecha a esta imagen en la figura 13.22 se presentan los patrones de difracción simulados para el *CdTe* y *Te₂O₅*, utilizando los ejes de zona correspondientes a cada una de las estructuras.

La figura 13.23 presenta las imágenes correspondientes a la muestra *C3*, la *FFT* mostrada a la derecha pertenece a la región seleccionada en el cuadro. La revisión de las distancias interplanares y ángulos entre planos nos indica que este patrón corresponde a una estructura tipo *CdTe* hexagonal, los resultados son mostrados en la tabla 13.9. La imagen inferior derecha es la región ampliada del recuadro, obtenida a partir del inverso de la *FFT*.

De la misma manera que en las muestras anteriores encontramos una gran cantidad de

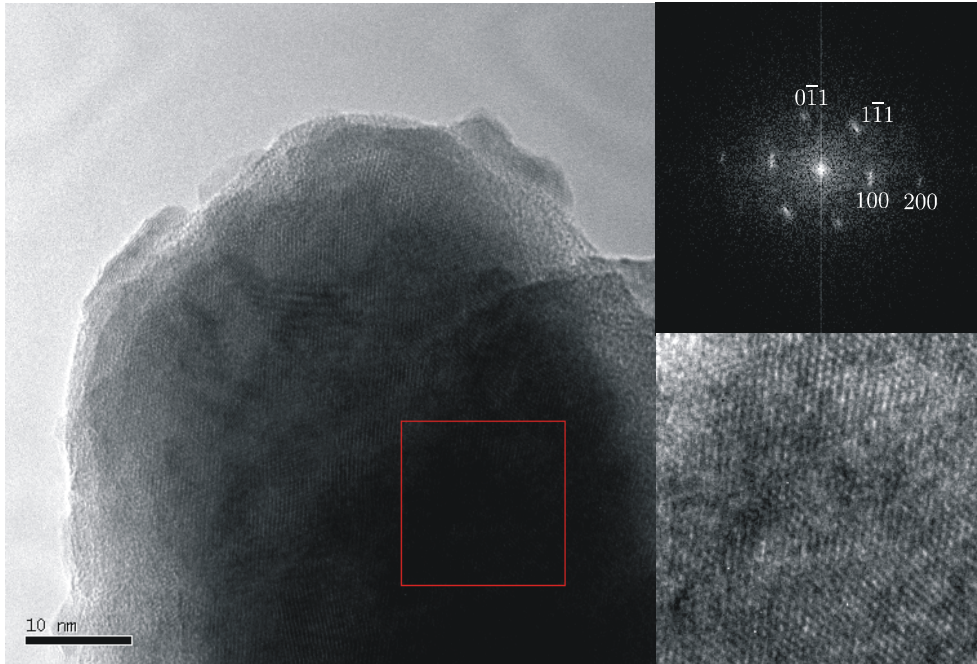


Figura 13.23: Micrografía de la muestra *C3*, en donde se ha identificado la presencia de *CdTe* hexagonal.

d_{medida} (nm)	d_{tablas} (nm)	índices	ángulo entre planos	α_{medido} (grados)	$\alpha_{calculado}$ (grados)
4.03	3.98	100	$0\bar{1}1/1\bar{1}1$	54.79	52.46
3.58	3.52	$0\bar{1}1$	$1\bar{1}1/100$	62.24	63.76
3.57	3.52	$1\bar{1}1$			
2.01	1.99	200			
<i>CdTe</i> Hexagonal					
<i>PDF</i> #19 – 0193					
$B = [011]$					

Tabla 13.9: Distancias y ángulos correspondientes al patrón de difracción de la imagen 13.23.

d_{medida} (nm)	d_{tablas} (nm)	$\acute{indices}$	$\acute{angulo}$ <i>entre planos</i>	α_{medido} (grados)	$\alpha_{calculado}$ (grados)
3.74	3.75	002	002/112	57.12	58.58
2.25	2.29	110	112/110	33.27	31.41
2.00	1.99	$11\bar{2}$			
1.96	1.99	112			
<i>CdTe</i> Hexagonal					
<i>PDF</i> #19 – 0193					
$B = [\bar{1}10]$					

Tabla 13.10: Datos correspondientes a la indizaci3n de la muestra *C3*, con lo cual se ha detectado la presencia de *CdTe*.

d_{medida} (nm)	d_{tablas} (nm)	$\acute{indices}$	$\acute{angulo}$ <i>entre planos</i>	α_{medido} (grados)	$\alpha_{calculado}$ (grados)
2.69	2.71	111	$111/\bar{2}00$	126.73	125.26
2.69	2.71	$11\bar{1}$	$111/\bar{1}11$	72.39	70.52
2.36	2.34	$\bar{2}00$	$111/022$	37.36	35.26
1.66	1.66	022			
<i>CdO</i> Cúbico					
<i>PDF</i> #05 – 0640					
$B = [0\bar{2}2]$					

Tabla 13.11: Distancias y ángulos correspondientes al *CdO* cúbico encontrado en la imagen de la figura 13.24.

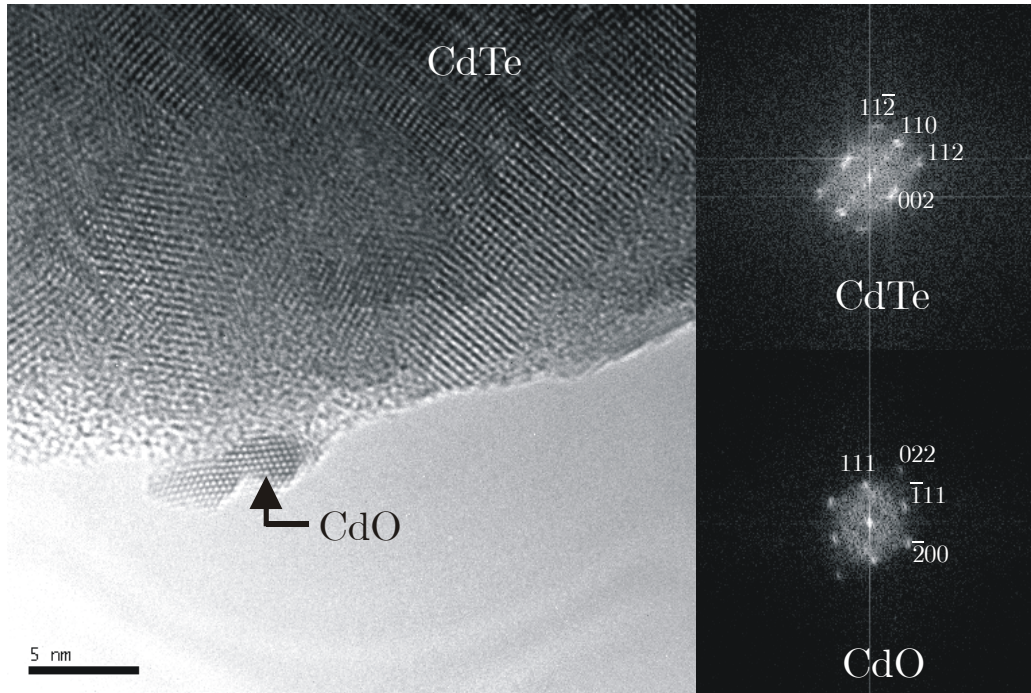


Figura 13.24: Región de la muestra *C3* con presencia de *CdO*, el cual no había sido previamente detectado con ninguna otra técnica de caracterización.

defectos causados por las fronteras de granos, así como también por fallas de apilamiento como se puede observar en la figura 13.24. La imagen superior derecha corresponde la *FFT* de una zona tipo *CdTe* hexagonal (ver tabla 13.10), en donde además podemos observar la presencia de puntos extras. La presencia de estos puntos extras la podemos atribuir a que la superficie del grano no es homogénea, dando como resultado zonas en las cuales los planos muestran diferente orientación respecto a los puntos correspondientes a las distancias interplanares del *CdTe*. Además de regiones correspondientes a estructuras tipo *CdTe*, encontramos presencia de material amorfo y una pequeña región, la cual ha sido identificada como *CdO*, la tabla 13.11 muestra la indización de este material.

En las imágenes correspondientes a la muestra *C4*, podemos observar algunos granos de material policristalino, rodeados de una mayor cantidad de material amorfo. Como se mencionó anteriormente, este material amorfo lo podemos atribuir a la formación de los difer-

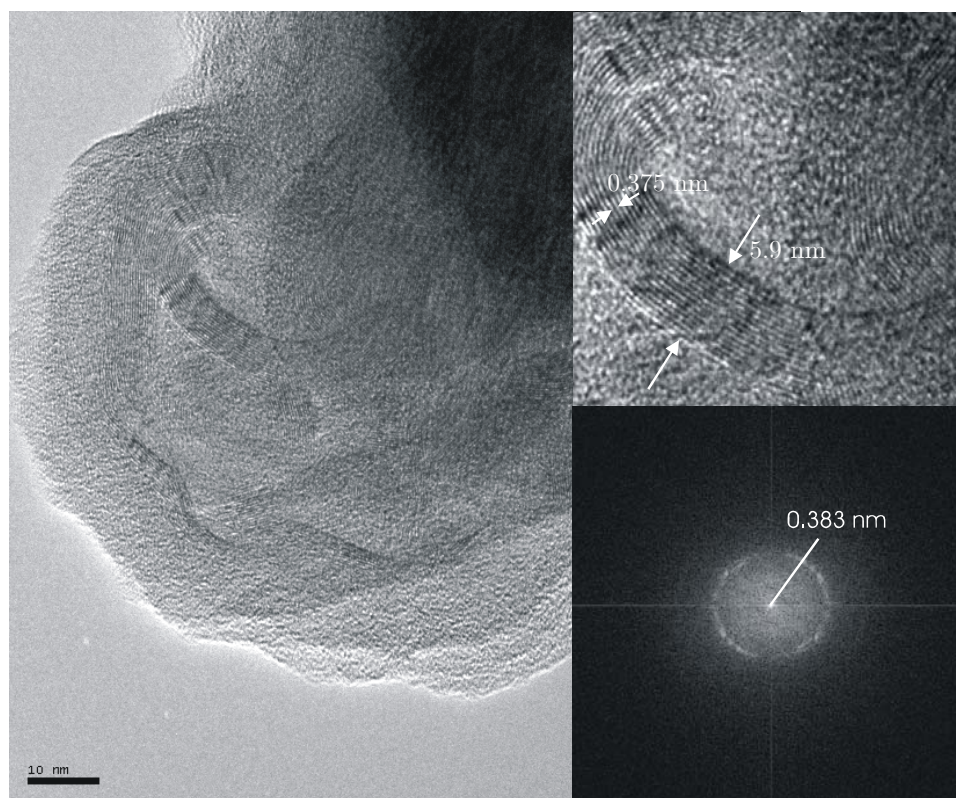


Figura 13.25: Micrografías correspondientes a la muestra *C4*, en donde se puede observar la presencia de áreas relativamente grandes de material amorfo rodeando algunos granos de material policristalino.

entes óxidos que se encuentran en nuestro material. En algunas de las imágenes obtenidas, hemos encontrado regiones en donde el material pareciera crecer en forma de espiral, ver imagen 13.25. Debido a que los planos que forman la espiral cambian de dirección, en la *FFT* aparecen puntos extras por lo cual a través de ésta no se ha logrado la identificación del material. Una medición hecha directamente sobre la imagen nos indica que la distancia interplanar es $\sim 3.75 \text{ \AA}$, mientras que el valor obtenido a partir de la *FFT* nos da $\sim 3.83 \text{ \AA}$. Esta distancia interplanar se encuentra muy cercana a la correspondiente a los planos $(111)C$ y $(002)H$ del *CdTe*. Por difracción de *rayos X* observamos que el material predominante en nuestras películas tiene una estructura tipo *CdTe*, por lo que tentativamente podríamos pensar que estos planos corresponden a este material.

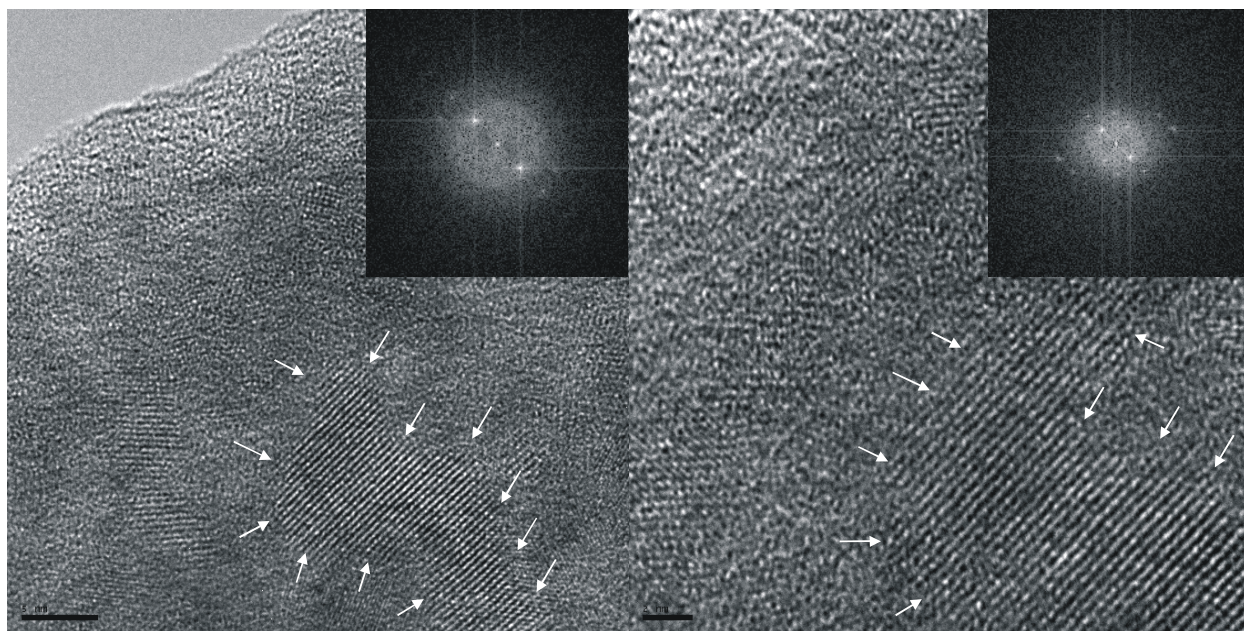


Figura 13.26: Micrografías de dos zonas distintas de la muestra *C4*, donde se sigue observando presencia de material amorfo rodeando pequeños granos de material policristalino.

La figura 13.26 muestra dos imágenes con diferentes ampliificaciones en las cuales encontramos granos del mismo material, en ambos casos vemos la presencia de material amorfo rodeando a los granos, así como también algunos otros planos los cuales no ha sido posible indizar. En los recuadros de las imágenes se presenta la *FFT* de las zonas delimitadas por las flechas. En ambas imágenes, las distancias medidas de los puntos de mayor intensidad fueron de $3.94 \text{ \AA}$ y $\sim 3.97 \text{ \AA}$. En la imagen de la derecha se pudieron observar algunos otros puntos que corresponden a la misma estructura, la revisión hecha a las tablas internacionales de difracción nos indica que la estructura observada es ortorrómbica, estando en buen acuerdo con la del $(Cd_{0.2}Cu_{6.8})Te_4$; otro de los compuesto que tiene la misma estructura y que sus parámetros de red son muy similares es el $(Cd_{1.80}Cu_{0.05})Te$. En todo caso, el grano de material observado parece corresponder a un compuesto de *Cu*, *Cd* y *Te*.

En las imágenes correspondientes a la muestra *Cu40*, la identificación de los compuestos presentes ha sido un poco más complicada al no coincidir completamente las distancias

d_{medida} (nm)	d_{tablas} (nm)	$índices$	$ángulo$ <i>entre planos</i>	α_{medido} (grados)	$\alpha_{calculado}$ (grados)
5.04	5.32	110	110/00 $\bar{2}$	121.18	105.57
4.81	4.96	11 $\bar{1}$	22 $\bar{1}$ /00 $\bar{2}$	97.43	83.94
3.66	3.58	00 $\bar{2}$	11 $\bar{1}$ /00 $\bar{2}$	69.67	63.84
3.53	3.43	11 $\bar{2}$	22 $\bar{3}$ /00 $\bar{2}$	58.87	48.78
2.65	2.74	22 $\bar{1}$	11 $\bar{2}$ /00 $\bar{2}$	43.87	38.41
2.52	2.66	220	11 $\bar{3}$ /00 $\bar{2}$	29.42	26.21
2.46	2.44	22 $\bar{2}$			
2.54	2.48	11 $\bar{3}$			
2.16	2.07	22 $\bar{3}$			
1.83	1.71	22 $\bar{4}$			
1.84	1.79	00 $\bar{4}$			
$CuTe_2O_5$ Monoclínico					
PDF #00 – 033 – 0494					
$B = [220]$					

Tabla 13.12: Datos correspondientes a la zona indizada como $CuTe_2O_5$.

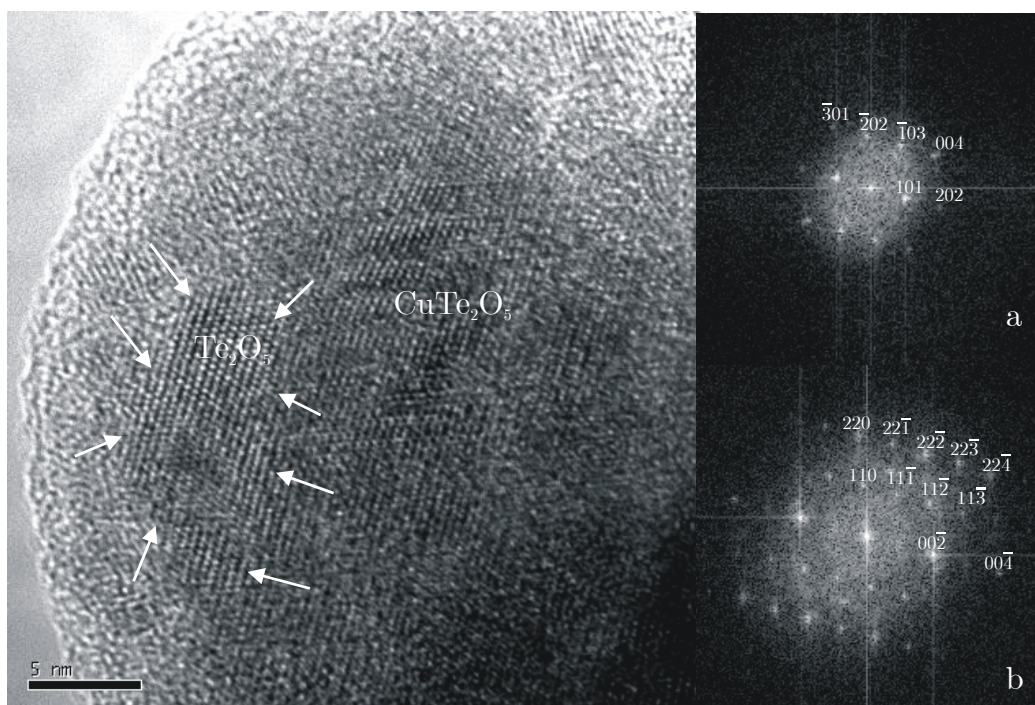


Figura 13.27: Imagen correspondiente a la muestra *C5*. En esta micrografía se presentan dos regiones, las cuales son consistentes con los óxidos Te_2O_5 (región limitada por las flechas) y $CuTe_2O_5$.

interplanares y los ángulos entre planos medidos con compuestos en las tablas internacionales de difracción de *rayos X*. Una explicación a esto podría ser que en esta muestra la presencia de esfuerzos es mayor, presentándose una mayor deformación de los parámetros de red. La otra posibilidad es que se estén formando compuestos con estructuras diferentes a las cuales hemos tenido acceso para realizar la comparación. De los análisis hechos a estas imágenes hemos encontrado que algunas de las posibles estructuras encontradas son similares al $(Cd_{0.2}Cu_{6.8})Te_4$, que es uno de los compuestos observados en la muestra anterior. La figura 13.27, muestra una región en donde hemos identificado la posible coexistencia de los compuestos Te_2O_5 y $CuTe_2O_5$, ambos con estructuras monoclinicas y grupos espaciales $P21$ y $P21/c$ respectivamente. En la figura 13.27a se muestra la *FFT* que corresponde a la región limitada por las flechas en la imagen y que ha sido indizada tentativamente como

d_{medida} (nm)	d_{tablas} (nm)	$índices$	$ángulo$ <i>entre planos</i>	α_{medido} (grados)	$\alpha_{calculado}$ (grados)
3.83	3.86	101	004/101	46.52	46.09
2.69	2.57	$\bar{1}03$	$\bar{1}03/101$	68.60	74.75
2.43	2.46	$\bar{2}02$	$\bar{2}02/101$	106.03	112.65
1.95	1.92	004	$\bar{3}01/101$	135.90	137.91
1.92	1.78	$\bar{3}01$			
Te_2O_5 Monoclínico					
PDF#43 – 1047					
$B = [010]$					

Tabla 13.13: Distancias y ángulos de la zona limitada por las flechas correspondientes a Te_2O_5

Te_2O_5 . La figura 13.27b corresponde a la zona contigua al grano asignado como Te_2O_5 y que ha sido identificado como $CuTe_2O_5$. Las tablas 13.12 y 13.13 muestran los valores de las distancias interplanares y los ángulos entre planos obtenidos.

El análisis hecho a las micrografías obtenidas por *TEM* nos ha ayudado a identificar la presencia de diferentes compuestos en nuestras muestras, desde los óxidos de telurio que han sido reportados con anterioridad, hasta compuestos tales como el $CuTe_2O_5$. Estructuralmente este último compuesto se encuentra formado por pirámides cuadradas de CuO_5 , y al unirse dos de estas unidades dan lugar a estructuras Cu_2O_8 . Estas nuevas estructuras comparten oxígenos con unidades TeO_2 y de esta manera se forma la estructura tridimensional del $CuTe_2O_5$ [77]. Aunque no detectamos en las muestras anteriores indicios de este tipo de compuestos, es posible que algunas de estas muestras estén presentes. De esta manera y comparando con los resultados obtenidos por *EDS*, podemos suponer que si en estos compuestos se encuentran formados por unidades que involucran óxidos de Cu , entonces la mayor incorporación de oxígeno conforme se aumenta la incorporación de Cu , observada en los análisis de composición atómica, podría deberse a la formación de este tipo de com-

puestos en las películas. Un hecho que es importante mencionar es que por esta técnica no hemos encontrado la presencia de Cu metálico o la presencia de algún óxido de Cu , lo cual no implica que exista la posibilidad de que estén presentes en alguna región de la muestras de esta serie.

13.6. Micro espectroscopia Raman

Los espectros Raman de las muestras fueron obtenidos utilizando un láser de $He - Ne$ emitiendo a 632.8 nm (Figura 13.28) y también un láser de Ar^+ emitiendo a 514.5 nm (figura 13.30); ésto con el propósito de obtener espectros en condiciones de excitación diferentes. Los resultados que a continuación se presentan corresponden a las muestras crecidas con un flujo de oxígeno de 11sccm.

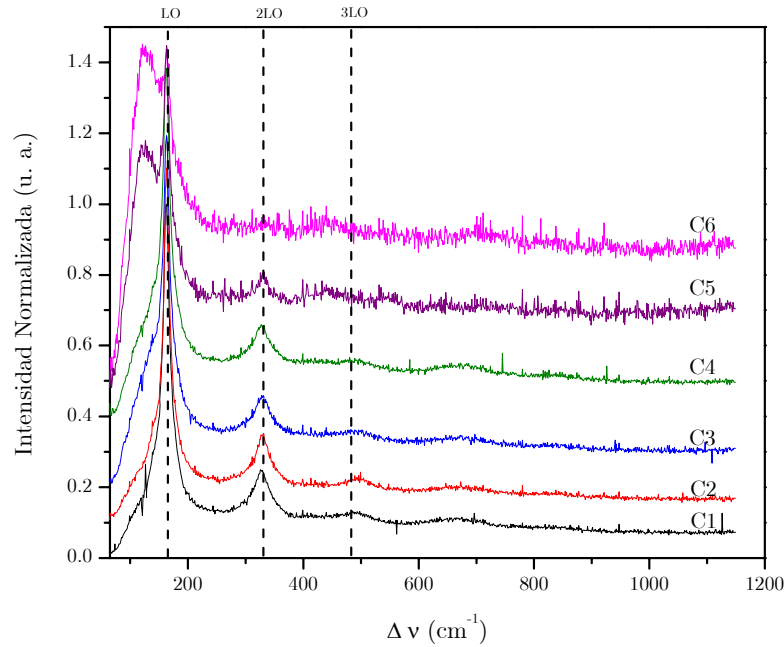


Figura 13.28: Espectros Raman medidos con la línea laser de 632.8 nm, para la serie crecida con flujo de 11sccm.

En la figura 13.28, las muestras $C1 - C4$ presentan el modo LO ($\sim 166 \text{ cm}^{-1}$) correspondiente al $CdTe$, así como sus sobretonos $2LO$ ($\sim 332 \text{ cm}^{-1}$) y $3LO$ ($\sim 498 \text{ cm}^{-1}$), lo cual es indicativo de una buena calidad cristalina del material; inclusive el cuarto sobretono es observable de manera débil en los espectros. A partir de la muestra $C3$, la banda correspondiente al modo LO presenta una menor simetría debido a la formación de un hombro ubicado $\sim 100 - 150 \text{ cm}^{-1}$. En las muestras $C5$ y $C6$ este hombro aumenta en intensidad, con lo cual se pueden observar dos señales intensas, una correspondiente al modo LO del $CdTe$ y la otra centrada en $\sim 123 \text{ cm}^{-1}$, esta última es ancha y asimétrica lo cual nos permite suponer que se encuentra formada por la contribución de dos o más bandas.

Al crecer películas de $CdTe$ frecuentemente es posible observar la señal correspondiente a micro agregados de telurio en 120 y 140 cm^{-1} . Por otro lado, en trabajos previos donde se ha impurificado al $CdTe$ con Cu se observa que la señal de Te tiende a desaparecer, atribuyéndose esto último a la formación de enlaces $Cu - Te$ [18]. Con relación a esto, en nuestro caso se observó por difracción de rayos X que las intensidades asociadas a los planos de $CdTe$ se ven disminuidas mientras que las intensidades de los planos de difracción de compuestos Cu_xTe_y aumentan. Adicionalmente, como se mencionó en el análisis de los resultados de XPS y $HRTEM$, es posible que el telurio se enlace al oxígeno, dando como resultado la formación de óxidos de telurio. Debido a estas observaciones es poco probable que en los espectros de la figura 13.28 se encuentre alguna contribución producida por micro agregados de Te .

Como se mencionó en los análisis previos, existen óxidos de telurio en las películas debido a la incorporación de oxígeno en el sistema al realizar los crecimientos. En el capítulo correspondiente a la serie de muestras de $CdTe$ oxigenado, se mencionó también que algunos de los óxidos con mayor probabilidad de formarse en las películas son TeO_2 , $CdTeO_3$ y $CdTe_2O_5$. Generalmente las señales de estos compuestos son observadas en el intervalo $\sim 600 - 800 \text{ cm}^{-1}$. En los espectros de la figura 13.28, estas señales son muy tenues observándose un poco más definidas en las muestras $C5$ y $C6$. A bajos números de onda, también se encuentran señales de gran intensidad para los óxidos de telurio [63], [78]. Algunas de las señales observadas a bajos números de onda para diferentes compuestos son presentadas en la 13.14. La deconvolución realizada tomando en cuenta las bandas Raman del $CdTe$,

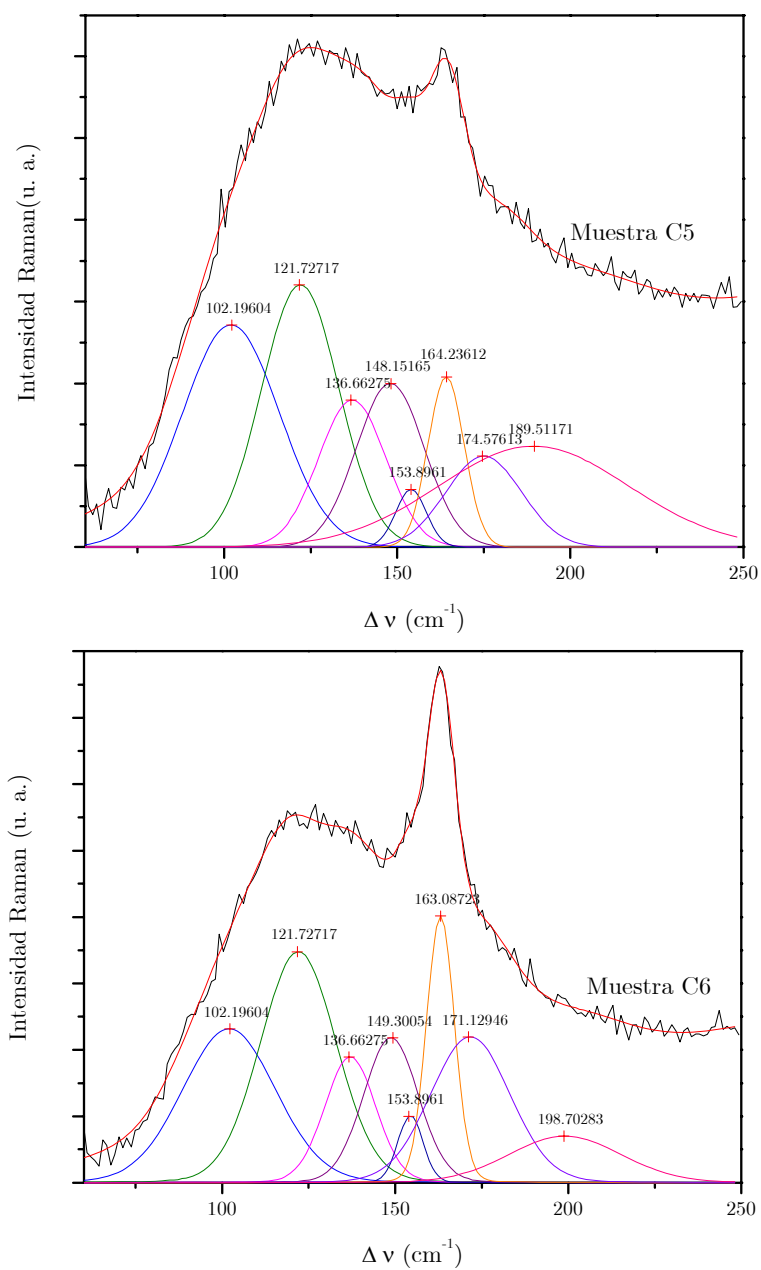


Figura 13.29: Espectros Raman de las muestras *C5* y *C6* en el intervalo de $70 - 250 \text{ cm}^{-1}$.

Número de onda (cm^{-1})	Compuesto
102	CdTeO_3
123	TeO_2
137	CdTeO_3
149	CdTeO_3
155	TeO_2
166	CdTe

Tabla 13.14: Frecuencias de los modos vibracionales de diferentes óxidos de telurio y cadmio-telurio a bajos números de onda.

TeO_2 y CdTeO_3 , figura 13.29, permite explicar el origen de la banda ancha presente a bajos números de onda ($\sim 100 - 150 \text{ cm}^{-1}$) como una contribución de la señal Raman de estos óxidos.

La figura 13.30 corresponde a los espectros Raman de las muestras crecidas con flujo 11sccm medidos con la línea de 514 nm . En estos espectros, los modos LO (no mostrado en la figura) y su sobretono $2LO$ ($\sim 320 \text{ cm}^{-1}$) también son observados en las muestras $C1 - C4$. Conforme se aumenta la cantidad de Cu incorporada al material, se observa que los sobretonos del modo LO desaparecen, lo cual es de esperarse ya que la incorporación de Cu y O distorsionan la estructura del material. En el intervalo de $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$ se encuentra una banda muy ancha, la cual es muy tenue y casi imperceptible en las muestras con bajas concentraciones de Cu en los espectros tomados con la línea de 632.8 nm (Figura 13.28). Esta banda se encuentra constituida por la presencia de óxidos de Te , como se mencionó en la sección anterior. Estas señales se observan para el TeO_2 en: 590, 647, 720, 763, 783 y 807 cm^{-1} [78], y para el CdTeO_3 en: 613, 663, 723 y 734 cm^{-1} [63]. Conforme aumenta la cantidad de Cu la intensidad de esta banda aumenta, así como también se modifica la forma de la curva. Esto nos indica que además de la presencia de óxidos de Te , muy posiblemente exista la contribución de otro tipo de óxidos. En el caso de los óxidos de Cu , tenemos que

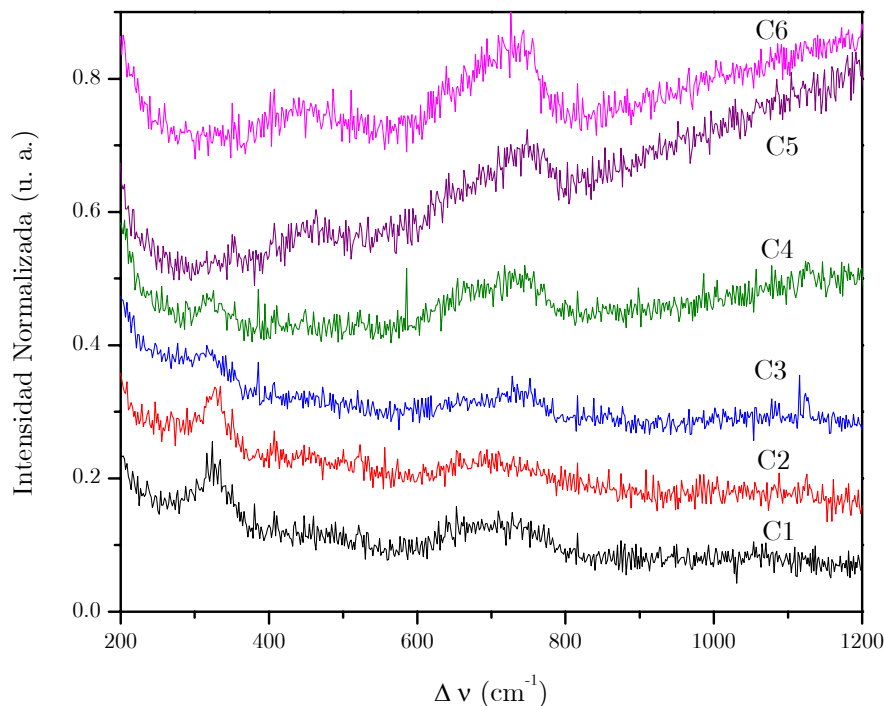


Figura 13.30: Espectros Raman de la serie crecida con flujo 11sccm, los cuales fueron medidos con la línea de 514.5 nm en el intervalo 200 – 1200 cm^{-1} .

las señales observadas para el CuO están en: 250, 300, 347 y 635 cm^{-1} , y para el Cu_2O en: 297, 411, 492, 633 y 786 cm^{-1} [79]. De los análisis realizados a las muestras por *XPS*, podemos descartar la presencia de óxidos tipo CuO y en consecuencia las señales Raman observadas pueden ser atribuidas a la presencia de óxidos tipo Cu_2O .

De los resultados obtenidos de esta serie es posible concluir que las películas están formadas por la coexistencia de micro- y nanocristales, los cuales corresponden a diferentes compuestos tales como CdTe , Cu_2O , TeO_2 , CdTeO_3 y CdTe_2O_5 . Para concentraciones bajas de cobre las películas mantienen preferencialmente una estructura tipo CdTe hexagonal, mientras que para altas concentraciones la estructura preferencial es del tipo Cu_xTe_y .

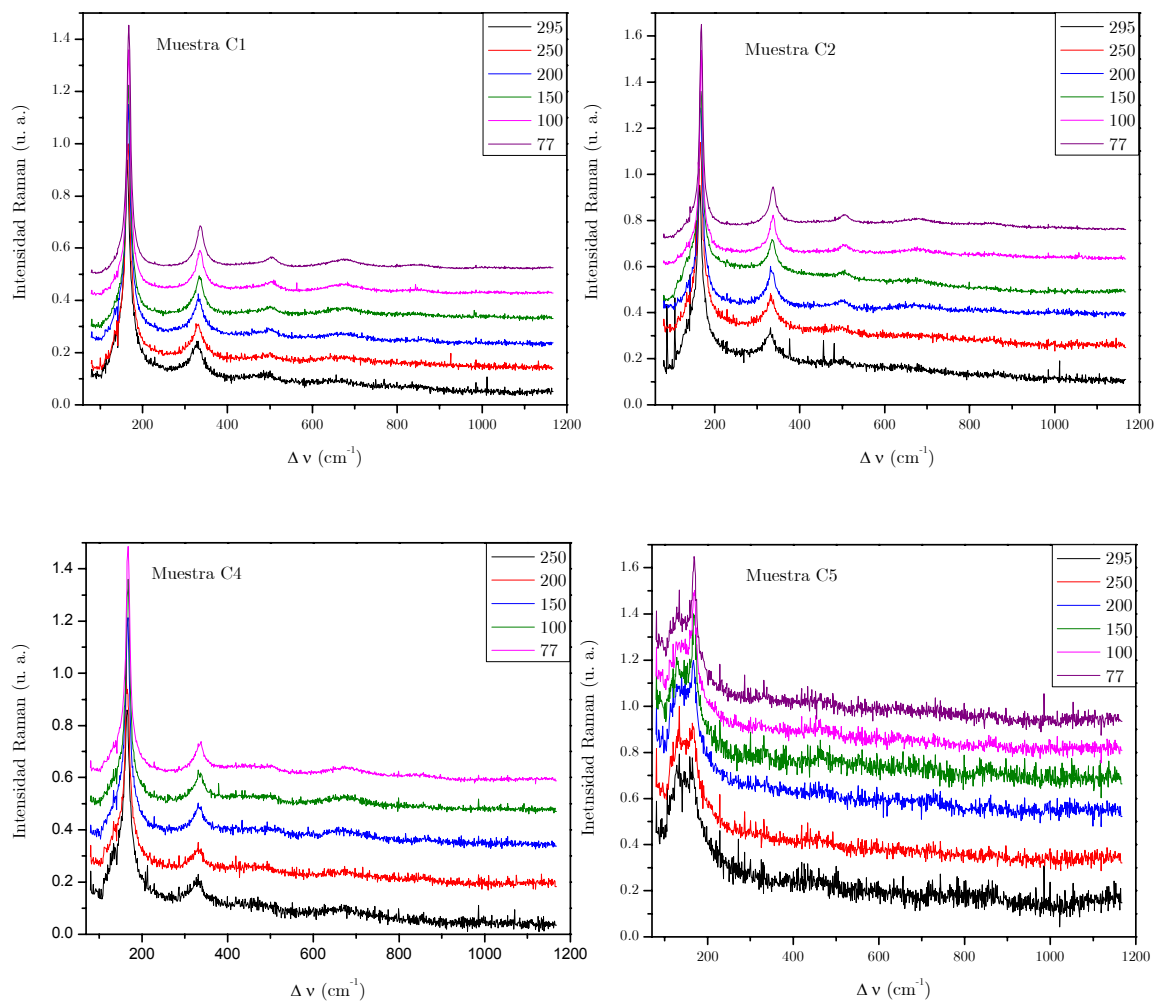


Figura 13.31: Espectros Raman correspondientes a las muestras *C1*, *C2*, *C4* y *C5* en el intervalo de temperaturas de 77 – 295 K.

Como es conocido, las intensidades de los modos vibracionales pueden variar con la temperatura. Por lo cual las muestras *C1*, *C2*, *C4* y *C5* fueron medidas en el intervalo de 77 – 300 K para averiguar la dependencia de los modos Raman con la temperatura. Los espectros se muestran en la figura 13.31 donde se puede observar que al variar la temperatura no existen grandes cambios en la forma de los picos, así como tampoco es posible resolver picos adicionales asignables a la formación de otros compuestos en las películas.

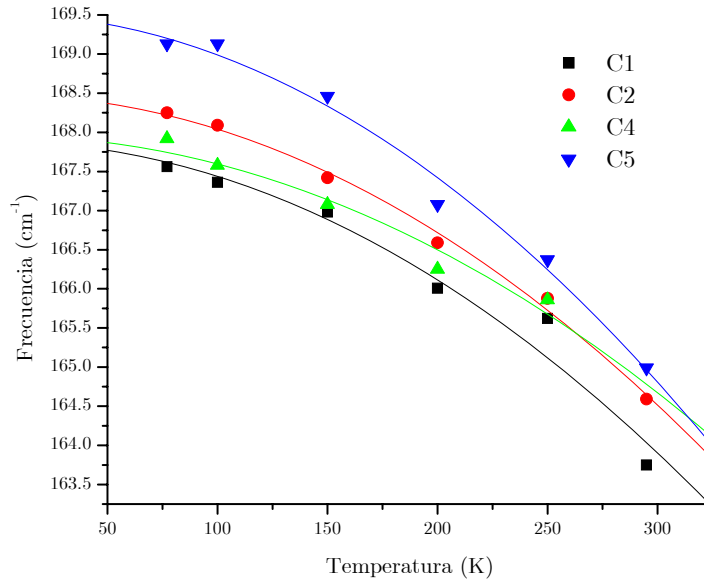


Figura 13.32: Variación de la frecuencia del modo *LO* tipo CdTe en función de la temperatura. La línea continua corresponde al ajuste de los resultados experimentales con el modelo de Varshni.

En estas muestras se encuentra presente el pico asociado al modo *LO* del *CdTe*, el cual al variar la temperatura presenta una disminución en su ancho medio así como un corrimiento en su posición hacia mayores energías conforme se disminuye la temperatura. Los corrimientos de este modo en función de la temperatura son presentados en la figura 13.32. Para el *CdTe* puro se encuentra reportado que la posición del modo *LO* se localiza en 168 cm^{-1} a 0 K.

El corrimiento de los valores del modo LO en función de la temperatura pueden ser ajustados utilizando el modelo de Varshni, el cual queda descrito por la siguiente expresión:

$$v = v_0 + \frac{AT^2}{B + T} \quad (13.1)$$

en donde v_0 es la frecuencia a 0 K, A y B son constantes y T la temperatura en grados Kelvin.

Los resultados obtenidos al realizar el ajuste utilizando la ecuación de Varshni, son mostrados en la tabla 13.15.

Muestra	A $\times 10^{15}$	B $\times 10^{20}$	v_0	r^2
$C1$	-5.1320	1.1652	167.88	0.994
$C2$	-5.1408	1.1638	168.48	0.964
$C4$	-4.656	1.2748	167.96	0.957
$C5$	-5.437	1.0407	169.51	0.987

Tabla 13.15: Valores obtenidos al ajustar los datos experimentales con el modelo de Varshni. Los ajustes fueron hechos utilizando el programa Table Curve.

Como se puede observar en la figura 13.32 y del coeficiente de correlación r de la Tabla 13.15, el modelo de Varshni describe apropiadamente la dependencia con la temperatura de los modos Raman de la aleación $Cu_x(CdTe)_yO_z$. Un hecho más que podemos observar en la figura 13.32, es el corrimiento hacia mayores números de onda de la posición del modo LO al aumentar la potencia de erosión de Cu , (es decir, al aumentar la concentración de cobre en el material). Cuando ocurre una substitución atómica en un compuesto existen dos factores importantes que afectan el comportamiento vibracional: el cambio de masa y el cambio en las propiedades del enlace químico. En nuestro caso el endurecimiento del modo LO puede explicarse parcialmente con el efecto de la masa: los átomos de Cu que substituyen a los de Cd tienen una menor masa y, por lo tanto, tendrán una mayor frecuencia de vibración. No es posible en este momento evaluar los cambios en el enlace químico. Únicamente se puede

establecer que el endurecimiento del modo LO al aumentar la concentración de cobre es congruente con el efecto de masa por la substitución de átomos de Cu por los de Cd . Las modificaciones que ocurren en el enlace no alteran esta congruencia.

La figura 13.33 muestra los espectros Raman de las series 13sccm y 15sccm. En estos es claro observar la modificación de las bandas observadas en el intervalo de 400 a 850 cm^{-1} conforme varían las concentraciones de Cu . La muestra en la cual se utilizaron 30 W de potencia para erosionar el blanco de Cu , es más transparente y delgada, por lo cual el pico observado alrededor de $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$ se debe a la señal del sustrato (vidrio). El pico ubicado en 723 cm^{-1} es más intenso a bajas concentraciones de Cu , la presencia de este pico se encuentra asociado a los modos vibracionales del $CdTeO_3$, el cual se encuentra formado por estructuras TeO_3 , que forman pirámides trigonales, y las cuales presentan modos vibracionales en esta región. Al aumentar la cantidad de Cu , la banda en 723 cm^{-1} tiende a disminuir en intensidad, mientras que el pico ubicado en $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ se define mejor aumentado en intensidad. Este último pico se encuentra muy cercano al reportado para óxidos de Cu , específicamente Cu_2O . La modificación en intensidades de ambos picos nos hace suponer que a bajas concentraciones de Cu existe una mayor cantidad de unidades estructurales tipo TeO_2 , mientras que al aumentar la cantidad de Cu , se favorece la formación de Cu_2O . Esto concuerda con los resultados obtenidos por difracción de rayos X , en donde observamos que a bajas concentraciones de Cu las muestras resultan ser amorfas con un pico muy ancho centrado $2\theta \sim 29^\circ$ y conforme aumenta la potencia de erosión de Cu , se pueden observar picos de difracción asociados al Cu_2O . Estos resultados son congruentes con los de XPS , donde se encontró que el estado de oxidación del Cu corresponde al estado Cu^{+1} , el cual es precisamente el encontrado en el Cu_2O .

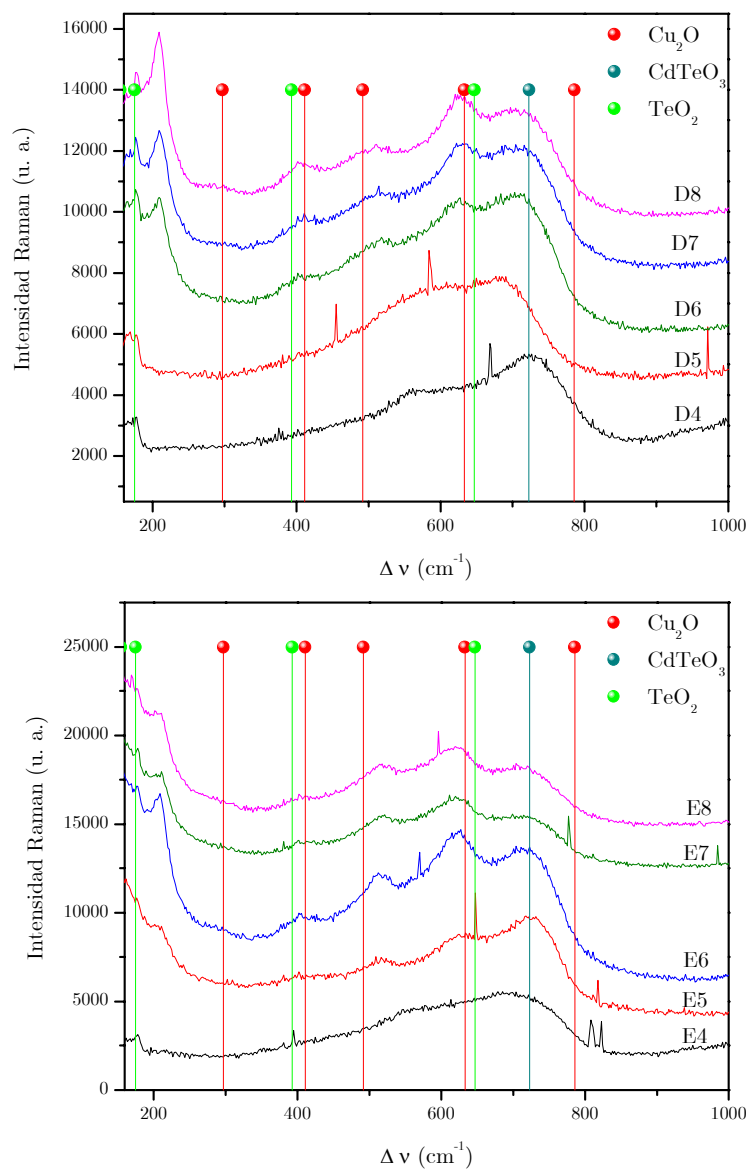


Figura 13.33: Espectros Raman de las muestras crecidas con flujo 13 y 15 sccm. Las mediciones fueron hechas con la línea 514.5 nm.

13.7. Absorción óptica

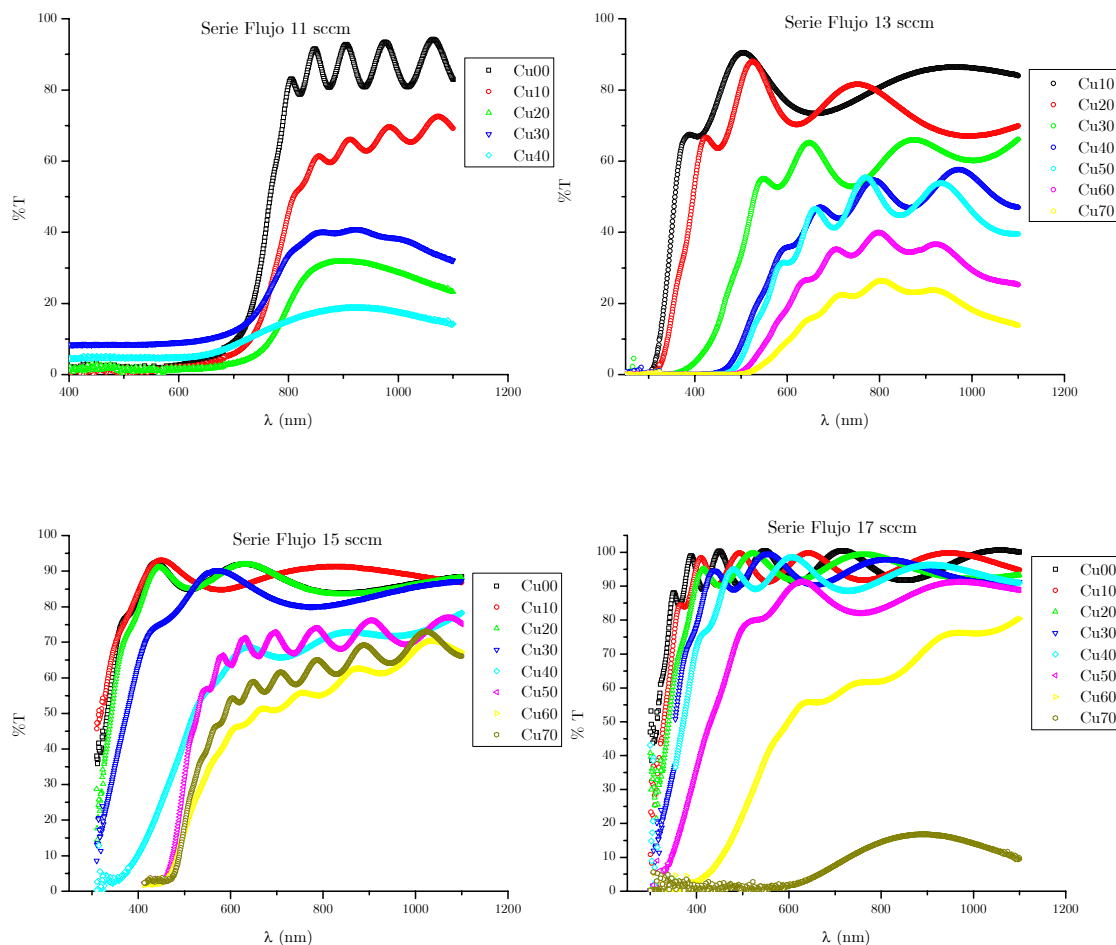


Figura 13.34: Espectros de transmitancia óptica para las diferentes series crecidas.

La figura 13.34 muestra los espectros de transmitancia en función de la longitud de onda, para cada una de las diferentes series crecidas. La presencia de efectos de interferencia son observados en algunas de estas gráficas, esto como se mencionó anteriormente se debe a que los espesores son del orden de la longitud de onda incidente y a las reflexiones múltiples que ocurren en las diferentes interfases. En los espectros observamos que al aumentar la cantidad de *Cu* existe un corrimiento en el borde de absorción, y en algunas gráficas la pendiente

se ve modificada. Esto último atribuible a la aparición de diferentes tipos de defectos en la región de la banda prohibida. Además, en todas las series es observable una disminución en el porcentaje de transmitancia con el incremento de Cu . Como se puede ver en la figura 13.34, esta variación de transmitancia es desde $\sim 90\%$ para las muestras sin Cu , hasta valores menores al 20% para las muestras crecidas con una mayor potencia de erosión del blanco de Cu . Esta disminución en el $\%T$ es demasiado grande como para ser atribuible a las diferencias en espesor de las películas. El hecho de que exista cierta correlación entre la disminución en la transmitancia y los valores más altos de la conductividad eléctrica sugiere que dicha disminución puede tener su origen en el fenómeno de absorción de luz por parte de los portadores libres de carga. Por otro lado, el valor del $\%T$ debe estar influido también por la presencia de diferentes compuestos en las películas. En particular, en el caso de las muestras crecidas con flujo de oxígeno de $11sccm$ los experimentos de difracción de *rayos X* mostraron una mayor presencia de estructuras tipo Cu_xTe_y al aumentar la concentración de Cu . Esta reportado [80] que estos compuestos presentan una alta densidad de portadores libres manifestada a través de un comportamiento tipo metálico, en concordancia con la hipótesis de la absorción óptica producida por portadores libres. Más aún, al observar las gráficas de transmisión óptica, figura 13.34, se observan las oscilaciones producidas por efectos de interferencia en todos los casos, excepto en aquellas que presentan transmisiones del orden del 20% . Es decir, debido a la alta absorción óptica, la luz lo alcanza a llegar a la interfaz película/substrato y, por ende, no se observa el fenómeno de interferencia en estas películas.

Para determinar el valor de la banda prohibida (E_g) se utilizaron las relaciones 13.2 para muestras policristalinas y 13.3 para muestras amorfas; ya que la serie crecida con flujo $11sccm$ resultó ser policristalina mientras que para las muestras crecidas con mayores flujos de oxígeno las películas resultaron ser predominantemente amorfas.

$$(\alpha h\nu) = A(E_g - h\nu)^{1/2} \quad (13.2)$$

$$(\alpha h\nu) = A(E_g - h\nu)^2 \quad (13.3)$$

La figura 13.35 presenta los valores calculados de E_g para cada una de las series; y como podemos observar en todas las series existe una disminución en la energía de la banda prohibida conforme aumenta la incorporación de Cu . En el caso de las películas correspondientes a la serie crecida con flujo de oxígeno de $11sccm$, E_g varía desde 1.62 eV para la muestra sin Cu , valor que concuerda con los resultados obtenidos para $CdTe$ oxigenado y atribuible a la fase hexagonal del material, hasta 1.48 eV para la muestra crecida con una potencia de erosión de 40 W . La muestra en la cual el blanco de Cu se erosionó con una potencia de Cu de 50 W , no fue medida debido a que la película presentaba una gran cantidad de fracturas: esta muestra fue inestable debido, muy probablemente, a los esfuerzos presentes en la misma. En esta misma serie, los espectros de transmitancia muestran un corrimiento del borde de absorción menor que el observado en las series crecidas con flujos de oxígeno mayores; mientras que la pendiente del borde de absorción es más abrupto, lo que es indicativo de una densidad de defectos menor. En efecto, se sabe que la presencia de defectos estructurales induce la formación de niveles de defectos dentro de la región de la banda prohibida y que éstos se manifiestan con una reducción en el valor de la pendiente del borde de absorción (y por tanto una reducción en el valor de E_g).

Las series crecidas con flujos 13, 15 y $17sccm$ resultaron ser predominantemente amorfas; su ancho de banda prohibida es mostrado en la figura 13.35. En estas muestras al aumentar la cantidad de Cu incorporada, es posible notar la presencia de algunos picos los cuales han sido asignados a la presencia del óxido Cu_2O . El valor de la banda prohibida para estas muestras varía para la serie con flujo $13sccm$ de 3.3 a 1.79 eV , para la muestra con flujo $15sccm$ de 3.34 a 2.17 eV y para el flujo $17sccm$ de 3.5 a 1.6 eV. En el caso de las series con flujos 15 y $17sccm$ tenemos que para las muestras crecidas sin Cu , la composición y el ancho de banda prohibida nos indican que estas muestras corresponden a los óxidos $CdTeO_3$ y $CdTe_2O_5$, respectivamente. Se observa también en la Figura 13.35 que el cambio en E_g es más gradual para las series crecidas con flujo 11 y $17sccm$ de oxígeno y que la variación en E_g presenta un cambio abrupto en el caso de las películas crecidas con flujos de 13 y $15sccm$. La presencia de picos de Cu_2O en los patrones de difracción de rayos X de las muestras crecidas con flujos de 13, 15 y $17sccm$ permite advertir la influencia de este compuesto en las tendencias de los valores de E_g : el valor de la banda prohibida para este compuesto ha

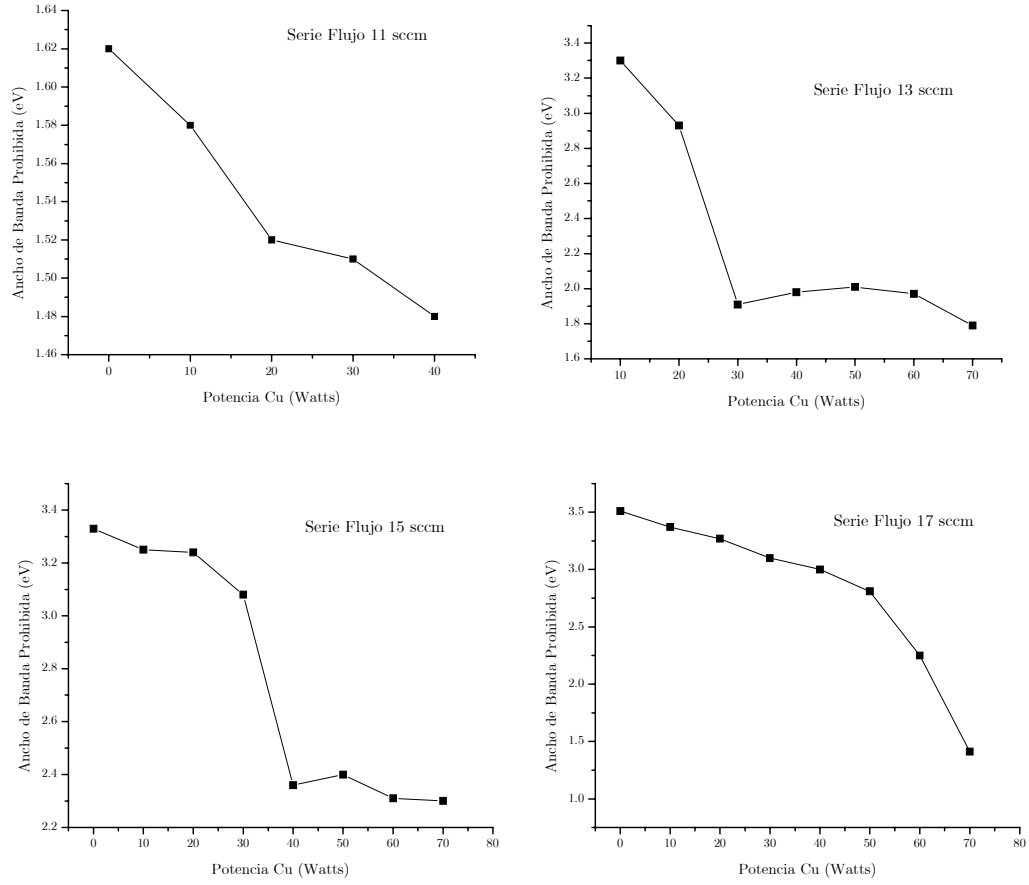


Figura 13.35: Valor del ancho de banda prohibida en función de la potencia aplicada al blanco de Cu para todas las series.

sido reportado en ~ 2 eV, lo cual es consistente con los valores de E_g en las películas.

De estos resultados se desprende la posibilidad de controlar el valor de la banda prohibida en las películas de $Cu_x(CdTe)_yO_z$ al variar las condiciones de crecimiento, esto es, cambiando la concentración relativa de los elementos químicos.

13.8. Conductividad

El material base de la aleación $Cu_x(CdTe)_yO_z$, el $CdTe$, es un semiconductor del grupo $II - VI$ que puede presentar conductividades tipo p o n dependiendo de la estequiometría del material [1]. Las propiedades eléctricas de este material cuando presenta conductividad tipo p son: resistividades del orden de $10^3 - 10^2 \Omega \text{ cm}$ (en los mejores casos), densidad de portadores $\sim 10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y movilidades de 90 a $80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [81]

En trabajos previos se han estudiado los efectos individuales de la incorporación del O y Cu en la matriz del $CdTe$, esto es, ambos elementos introducidos por separado. En el caso de la incorporación de O , se ha observado que este produce que la conductividad del $CdTe$ sea tipo p , con resistividades del orden de $10^2 \Omega \text{ cm}$ y una densidad de portadores con valores de $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [59].

Cuando el Cu es introducido como impureza en el $CdTe$ también produce conductividades tipo p , alcanzando resistividades del orden de hasta $10^2 \Omega \text{ cm}$ [82].

En las películas aquí reportadas se determinó, por difracción de *rayos X* y espectroscopia Raman, que la estructura tipo $CdTe$ sigue prevaleciendo; aunque en el caso de los difractogramas de *rayos X* en la serie crecida con flujo 11 sccm puede distinguirse la presencia de un pico asociado al compuesto $Cu_{2-x}Te$. En esta misma serie, utilizando *TEM*, se ha detectado la presencia de granos de tamaño nanométrico de diferentes tipos de óxidos, entre los cuales se encuentran el TeO_2 , $CuTe_2O_5$, y $CdTeO_3$. Además, para las muestras crecidas con flujos $13 - 17 \text{ sccm}$ se detectó, a través de los estudios estructurales realizados por espectroscopia Raman y difracción de *rayos X*, la formación de Cu_2O en películas crecidas con potencias de erosión de Cu altas, esto es con alto contenido de cobre.

Una revisión en la literatura nos indica que el compuesto $Cu_{2-x}Te$ es un semiconductor tipo p altamente degenerado y que presenta una baja resistividad $\sim 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, así como una alta densidad de portadores del orden de 10^{20} cm^{-3} . Los valores de conductividad de este compuesto presentan variaciones al cambiar la cantidad de Cu [80]. Del compuesto Cu_2O , se sabe que es un semiconductor tipo p con una resistividad a temperatura ambiente del orden de $10^6 \Omega \text{ cm}$ [83].

La figura 13.36 presenta los resultados obtenidos al medir la resistividad en función de la

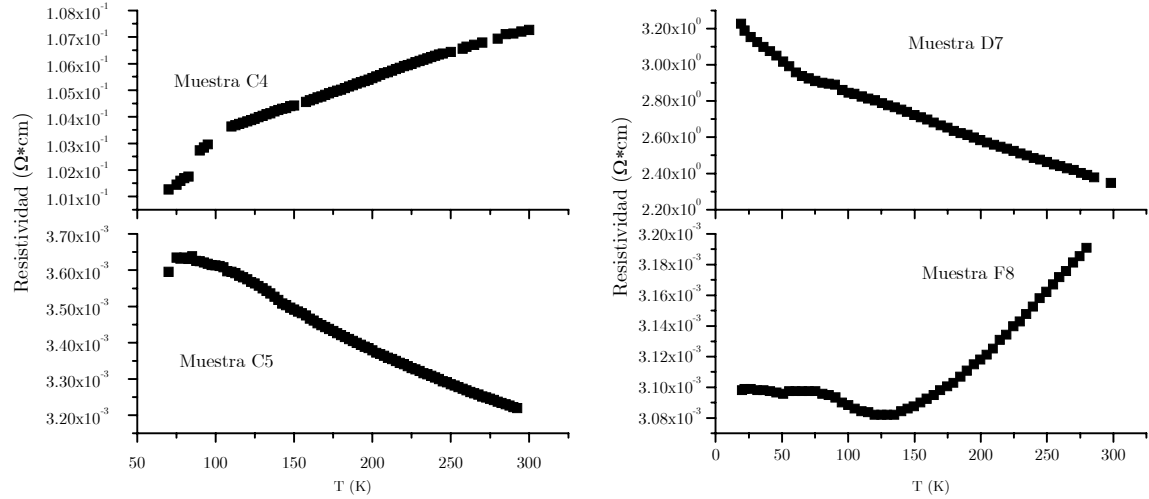


Figura 13.36: Resistividad de las muestras *C4*, *C5*, *D7* y *F8* en función de la temperatura.

temperatura. La serie crecida con flujo de oxígeno de 11 sccm fue medida en el intervalo de 77 a 300 K, mientras que las muestras con flujo 13 y 11 sccm fueron medidas de 20 a 300 K. En todas las muestras medidas podemos observar que la resistividad de las películas presenta variaciones muy pequeñas en función de la temperatura (las variaciones no alcanzan a ser siquiera de una unidad en todo el intervalo de temperatura). En la figura 13.36 se puede observar que el comportamiento con la temperatura no es único: el de la muestra *C4* es tipo metálico, el de las muestras *C5* y *D7* es tipo semiconductor, mientras que la muestra *F8* presenta una mezcla de ambos para diferentes regímenes de temperatura. Lo que ha sido evidente es que en las películas crecidas con una mayor cantidad de *Cu*, la resistividad disminuye por lo cual es de suponerse que el *Cu*, a través de los compuestos que forma con los de más elementos, contribuye a mejorar los mecanismos de transporte en el sistema $\text{Cu}_x(\text{CdTe})_y\text{O}_z$.

En el caso de la muestra *C4* (crecida con flujo 11 sccm de oxígeno y aplicando una potencia de 30 W al blanco de *Cu*), como se mencionó anteriormente, la forma de línea observada en la gráfica de resistividad corresponde a un comportamiento tipo metálico.

Esta muestra tiene un decremento en su resistividad de 4 órdenes de magnitud respecto a la muestra anterior y no muestra una gran dependencia de la energía térmica. El aumento de la resistividad con la temperatura puede atribuirse al incremento en la dispersión de los portadores libres debido a la interacción de éstos con los fonones de la red excitados térmicamente.

Para la muestra *C5* (crecida con flujo 11sccm de oxígeno y aplicando 40 W al blanco de *Cu*), la resistividad disminuye 2 órdenes de magnitud más, pero el comportamiento de la curva de resistividad se asemeja más al tipo semiconductor. En esta muestra se ha calculado una energía de activación de 2m eV , la cual es muy cercana a los valores reportados para niveles aceptores, vacancias de *Cd* o anti-sitios en el *CdTe* [1].

Las muestras correspondientes a la serie con flujo 13sccm (muestras serie “*D*”) presentan resistividades del orden de $10^0 - 10^{-5}\Omega\text{cm}$ y variaciones mínimas en función de la temperatura. Para la muestra *D7* (crecida aplicando una potencia de 60 W al blanco de *Cu*) cuyos datos se muestran en la figura 13.36, se pudieron determinar dos energías de activación 4.5m eV y 0.5m eV ; mientras que para la muestra crecida aplicando una potencia de 70 W las energías de activación fueron de 1.6m eV y 0.4m eV . Estas energías son similares a los valores encontrados en las muestras de la serie crecida con flujo 11sccm .

De la serie crecida con flujo 17sccm solamente fue posible medir la muestra crecida aplicando una potencia de 70 W al blanco de *Cu*. En la gráfica de la resistividad de esta película (muestra *F8*, Fig. 13.36) se tiene que para $T < 77\text{ K}$ la resistividad se mantiene constante, en el intervalo $77\text{ K} < T < 130\text{ K}$ la resistividad disminuye y en esta región se ha determinado una energía de activación de 0.4m eV , y para $T > 130\text{ K}$ la resistividad vuelve a aumentar.

Como se puede observar el crecimiento de la aleación $\text{Cu}_x(\text{CdTe})_y\text{O}_z$ permite obtener valores de resistividad eléctrica en un amplio intervalo de valores al controlar la composición relativa de los cuatro elementos químicos. Por otro lado, con la información disponible no es posible establecer en este momento alguna hipótesis que permita entender los diferentes comportamientos de la resistividad en función de la temperatura.

Otro de los parámetros importantes para poder tratar de explicar los procesos de conducción en las películas es la medición de la densidad de portadores. En nuestro caso la

medición de densidad de portadores y de la movilidad fue hecha a través del efecto Hall. Las mediciones de la densidad de portadores fueron hechas en el intervalo de 77 K a 300 K, para determinar la densidad de portadores a cada una de las temperaturas se hicieron gráficos $V_{Hall} vs B$ y a partir de la relación:

$$V_{Hall} = \left(\frac{i}{d}\right) K_{Hall} B \quad (13.4)$$

donde

$$m = K_{Hall} \frac{i}{d} \quad (13.5)$$

$$K_{Hall} = \frac{1}{nq} \quad (13.6)$$

conociendo la densidad de portadores y la conductividad de las muestras, se calculo la movilidad utilizando la relacion:

$$\mu = \frac{\sigma}{nq} = \sigma K_{Hall} \quad (13.7)$$

Las figuras 13.37 y 13.38 muestran los resultados obtenidos para la densidad de portadores y movilidad para diferentes muestras. En la figura 13.37 se muestran los resultados correspondientes a la serie crecida flujo de oxígeno de 11 sccm, mientras que la grafica superior de la figura 13.38 corresponde a una muestra de la serie con flujo 13 sccm y la grafica inferior de esta misma figura corresponde a una muestra de la serie 17 sccm.

En estos resultados observamos que el efecto del *Cu* en todas las series, al mantener constante el flujo de oxígeno, es producir un aumento en la densidad de portadores. Estos resultados concuerdan con los obtenidos al medir la transmitancia óptica de las muestras, en donde observamos que a mayores potencias de erosión de *Cu* las muestras presentan una mayor absorción en el intervalo de energías menores al ancho de banda prohibida, lo cual es atribuible a un mayor número de portadores en la muestra. En el caso de películas de *CdTe* oxigenado, se han llegado a obtener densidades de portadores del orden de $10^{16} cm^{-3}$, mientras que al incorporar grandes cantidades de *Cu* en la matriz del *CdTe* han llegado a medir densidades del orden de $10^{18} cm^{-3}$ y resistividades de $10^{-2} \Omega cm$ [82]. Estos últimos

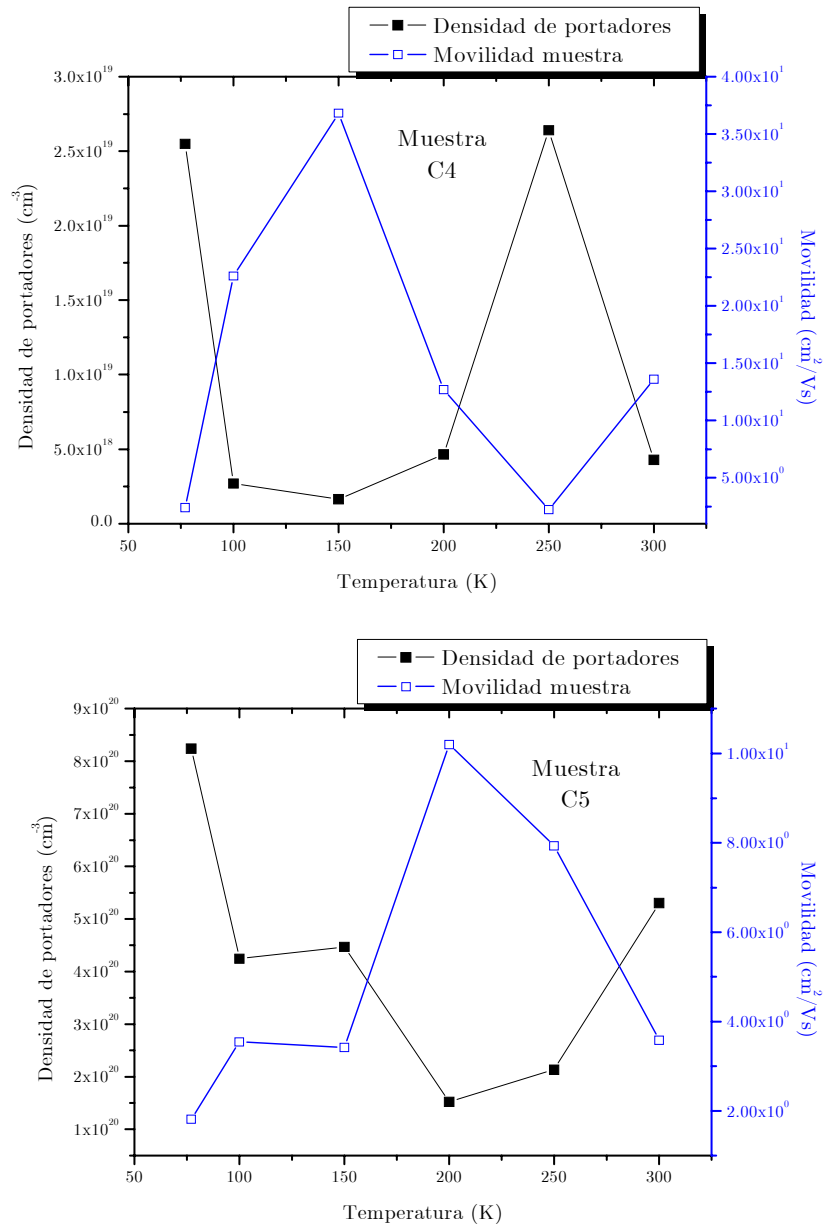


Figura 13.37: Densidad de portadores y movilidad para las muestras *C4* y *C5* a diferentes temperaturas.

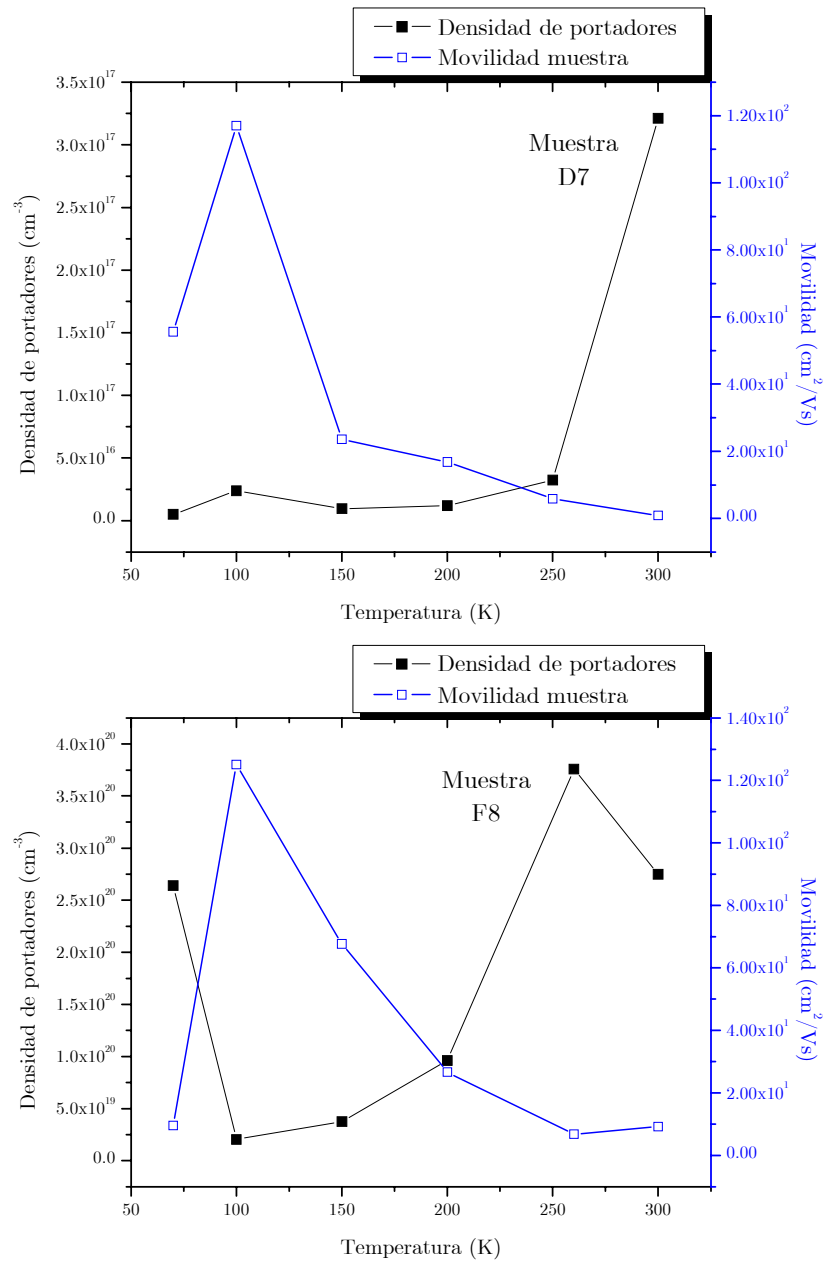


Figura 13.38: Densidad de portadores y movilidad para las muestras *D7* y *F8* a diferentes temperaturas.

valores son comparables con los observados en la muestra *C4*, mientras que para la muestra *C5* la densidad y la resistividad son ligeramente mayores. Aquí es importante mencionar que los resultados obtenidos en la referencia [82], son atribuidos a la segregación de *Cu* en las fronteras de grano del *CdTe*, lo cual no hemos observado en nuestras muestras. Además también hay que tomar en consideración que en nuestras películas se están incorporando tanto *O* como *Cu* de manera simultánea y en cantidades importantes. De esta manera podemos pensar que la incorporación de ambos elementos podría inhibir la segregación de *Cu* y facilita la formación de algunos otros compuestos, como se pudo observar por *TEM* (tamaño nanométrico) y difracción de *rayos X*. La generación de estos compuestos aunado a que la incorporación de estos elementos se pueda dar como impureza dentro de la matriz del *CdTe* y también dentro de los compuestos que se forman, favorece el aumento en la densidad de portadores de las muestras. Como se mencionó anteriormente el $Cu_{2-x}Te$ es un compuesto que presenta altas densidades de portadores y bajas resistividades; y aparte del *CdTe*, este es uno de los compuestos con mayor presencia. Por tanto es posible que este compuesto contribuya de manera importante a las propiedades eléctricas. Las movilidades que presentan estas muestras son relativamente bajas, tienden a disminuir conforme se incrementa la potencia de erosión de *Cu*. Este resultado es congruente con los datos de difracción de *rayos X*, espectroscopia Raman y absorción óptica donde se observó que, en general, la estructura de las películas muestras una disminución en su calidad cristalina. En el caso de la serie “*C*”, flujo 11sccm de oxígeno, para las mayores concentraciones de cobre el tamaño de grano se vio reducido al aumentar la concentración de este elemento, figura 13.14.

En el caso de las muestras crecidas con flujos de oxígeno $> 11sccm$, las cuales resultaron ser amorfas y con densidades de portadores muy altas, del mismo modo que las películas policristalinas, a mayores potencias de erosión de *Cu* la movilidad de estas muestras tiende a disminuir. Por difracción de *rayos X* observamos que las películas con resistividades más bajas, presentan picos de difracción correspondientes a planos de Cu_2O , pero las conductividades que observamos en nuestro material se encuentran por arriba de las reportadas para este semiconductor, además de que no esperamos que las densidades de portadores en el Cu_2O alcance los valores que hemos encontrado en nuestras muestras.

En estas muestras, cabe la posibilidad de que el incremento en la densidad de portadores no solamente se lleve a cabo por los portadores libres generados con la incorporación de Cu , si no que también este incremento pueda ser atribuido a la conducción por iones. La conductividad iónica en los sólidos ha sido asociada con el salto (“hopping” en inglés) de los iones de una posición de mínima energía a otra posición similar dentro de la estructura del material [84]. En trabajos previos se ha determinado que en el sistema vítreo $xCu_2O(1-x)TeO_2$ la conductividad es controlada por la concentración de iones monovalentes de Cu [85], donde para valores $x < 0.3$ las muestras presentan conductividades bajas. Esto ha sido atribuido a que a estas concentraciones de x , los electrones alrededor de NBO es muy alta, lo cual genera un aumento en la energía de enlace y origina que estos sitios actúen como trampas de los iones monovalentes de Cu , evitando que estos salten a otras posiciones NBO [85].

Aunque en nuestro caso para la elaboración de nuestras películas no partimos de los compuestos Cu_2O y TeO_2 , cabe la posibilidad de que exista cierta similitud en los procesos de conducción con el material de la referencia [85]. En el caso de películas de $Cu_x(CdTe)_yO_z$, antes de incorporar Cu , observamos que el material obtenido corresponde a $CdTeO_3$ y $CdTe_2O_5$. Estos dos compuestos contienen las mismas unidades estructurales del TeO_2 , que se encuentran formados por unidades TeO_4 (tbp) y TeO_3 (tp). De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X y espectroscopia Raman al incrementar la potencia de erosión de Cu , existe un aumento en la cantidad de Cu_2O . Debido a esto, es de esperarse que en estas películas también aumente la cantidad de enlaces tipo $Te - O_{eq} - Cu^+$ y $Te - O_{ax} - Cu^+$ formando de esta manera un mayor cantidad de NBO favoreciendo la conductividad iónica en el material [85]. Cabe mencionar que también ha sido observado que la presencia de Cu^{2+} disminuye la conductividad en las muestras de la referencia [85] debido a que favorece la formación de BO. En nuestro caso, al menos por las técnicas empleadas, no hemos detectado la presencia de este último lo cual puede reforzar la idea de que la conductividad en estas películas tenga una importante contribución por el desplazamiento de los iones monovalentes de Cu a través de las posiciones NBO. Otra contribución posible es debida al transporte por huecos, el cual es de naturaleza electrónica.

Capítulo 14

Conclusiones

- En las películas de $CdTe$ crecidas a diferentes temperaturas de sustrato, se observó que a altas temperaturas sustrato ($350 - 400^\circ\text{C}$) las muestras presentaron una mejor cristalinidad y valores de E_g cercanos a los reportados para el $CdTe$ monocristalino.
- Aunque se llegó a mejorar la calidad cristalina del material al crecerlo a altas temperaturas de sustrato, a través del modelaje teórico de los valores de E_g obtenidos a partir de las curvas de absorción óptica, fue posible establecer una contribución al valor de la banda prohibida debida a la presencia de esfuerzos en el material. La existencia de dichos esfuerzos se asoció a efectos debidos a los diferentes coeficientes de dilatación térmica entre sustrato y película, así como a los esfuerzos inherentes que se generan debido a la técnica de crecimiento.
- En las películas de $CdTe$ crecidas con diferentes flujos de oxígeno ($3 - 11\text{sccm}$), se determinó que el efecto de la incorporación de oxígeno para los flujos menores es el de inducir una mayor presencia de la fase hexagonal del $CdTe$ en las películas (esta fase es metaestable en el $CdTe$ puro), mientras que al crecer películas con mayores cantidades de oxígeno, se empiezan a detectar la formación de óxidos hasta obtener un cambio de estructura al pasar de una estructura tipo $CdTe$ a la del $CdTeO_3$.
- Por micro espectroscopia Raman se observan los modos vibracionales de las unidades estructurales TeO_4 (tbp), que son parte esencial en la composición de diferentes óxidos de $CdTe$, principalmente de los óxidos $\alpha - TeO_2$ y TeO_2 . Además se observa la presencia de unidades TeO_3 (tp), las cuales corresponden precisamente a las unidades estructurales básicas que forman al $CdTeO_3$.

- Desde el punto de vista de las propiedades ópticas se observó que el ancho de banda prohibida se incrementa al incorporarse una mayor cantidad de oxígeno, lo cual en el caso de bajas concentraciones de oxígeno, es atribuible a una mayor presencia de la fase hexagonal del $CdTe$. En compuestos $II - VI$ que presentan tanto la estructura cúbica tipo zincblenda como la hexagonal tipo wurtzita, la banda prohibida en este último caso siempre resulta mayor que la de su contraparte cúbica.
- El cambio abrupto en E_g entre las muestras $B8$ y $B9$, es un reflejo de la transición del $CdTe$ oxigenado a la formación del $CdTeO_3$. En este último caso, el valor de E_g determinado ($\sim 3.3\text{eV}$) concuerda con los valores informados en la literatura para este compuesto.
- De esta manera, en esta parte del trabajo se crecieron películas de $CdTe$ oxigenado a través de la técnica de erosión catódica utilizando una mezcla de argón y oxígeno. Cuando se utilizó un flujo de oxígeno de 11sccm se obtuvieron películas policristalinas de $CdTeO_3$, las cuales, hasta donde se tiene conocimiento, no han sido obtenidas previamente empleando esta técnica de crecimiento.
- En el caso de las muestras crecidas sin incorporación de Cu , el análisis de su composición química reveló que, en cada una de las series, el óxido de $CdTe$ al cual se le incorporó cobre fue diferente. Esto es, las series se iniciaron a partir de los compuestos $CdTeO_x$, $CdTeO_3$ y $CdTe_2O_5$, los cuales se formaron a partir de diferentes condiciones de crecimiento (flujos de oxígeno en la cámara).
- Los análisis de los espectros de XPS hechos a las muestras de la serie crecida con flujo 11sccm muestran que los estados de oxidación del telurio son $+2$ y $+4$. La intensidad de éstos picos aumenta ligeramente para las muestras con mayor cantidad de oxígeno, lo cual es indicativo de una mayor presencia de óxidos de Te y de $CdTe$. La ausencia del satélite característico que acompaña a la señal del Cu^{+2} en los espectros de XPS , muestra que en las películas estudiadas el cobre se encuentra presente como Cu^+ , independientemente del flujo de oxígeno utilizado.

- Los difractogramas de rayos X muestran que la serie crecida con flujo de oxígeno de 11sccm resultó ser policristalina. A bajos contenidos de cobre se observa una mezcla de fases cúbica y hexagonal tipo $CdTe$; sin embargo, con el aumento en la potencia aplicada al blanco de cobre el pico dominante es el $(002)H/(111)C$, mientras que los picos asociados a otros planos se reducen en intensidad. Conforme se incrementa la incorporación de Cu se observa la aparición de un pico asociado a un nuevo compuesto, el cual es atribuible a compuestos del tipo Cu_xTe_y . De esta manera, el análisis estructural por difracción de rayos X en esta serie es consistente con la coexistencia de compuestos tipo $CdTe$ y Cu_xTe_y (ambos con sus respectivas incorporaciones de oxígeno). Por otro lado, las muestras crecidas con flujos de 13 a 17sccm son, en general, de características amorfas. En estas series se observó que las muestras sin Cu pueden ser pertenecer a los óxidos amorfos de $CdTeO_3$ y/o $CdTe_2O_5$. Al aumentar la cantidad de Cu , se evidencia que en las muestras se forman agregados de Cu_2O .

- La microscopia electrónica de transmisión permitió confirmar la presencia de la fase hexagonal tipo wurtzita en el $CdTe$ oxigenado, así como la presencia de agregados de tamaño nanométrico de diferentes óxidos. La cantidad de estos óxidos, en forma de nano-agregados de material cristalino, aumentan conforme se aumenta la potencia de erosión del blanco de Cu . Al analizar las FFT 's de diversas regiones en las películas, se encontró que éstos estaban en concordancia con los de una variedad de compuestos y óxidos tales como $CdTe$, TeO_2 , Te_2O_5 , Cd_3TeO_6 , y $CuTe_2O_5$. También ha sido evidente por esta técnica la coexistencia de regiones de material policristalino con regiones de material amorfo. Es importante mencionar que no se encontró evidencia de la presencia de regiones asociables a cúmulos de alguno de los elementos que conforman al compuesto en forma pura.

- Los resultados obtenidos por micro espectroscopia Raman son consistentes con los resultados obtenidos con las otras técnicas. En el caso de las muestras crecidas con flujo de 11sccm de oxígeno, el hecho de que en los espectros vibracionales estuvieran dominados por el modo longitudinal óptico tipo $CdTe$ demuestra que, en la mayoría

de los casos, la estructura dominante es la de este compuesto. Por otro lado, al incrementar la cantidad de Cu incorporada en las películas, se puede detectar la presencia de señales que pueden deberse a diferentes óxidos de Te y Cu . En las muestras con flujos de oxígeno mayores, se observa que a bajas potencias de erosión de Cu las señales de los óxidos de Te son intensas y anchas lo que nos sugiere que estos óxidos se encuentran de forma desordenada (estructura amorfa). En estas mismas series, al aumentar la potencia de erosión de Cu se observa un aumento gradual en la intensidad de las señales correspondientes al Cu_2O . Adicionalmente, se determinó la dependencia con la temperatura de la frecuencia del modo principal (LO tipo $CdTe$) en el intervalo $77 - 300$ K para las muestras crecidas con flujo $11 sccm$ de oxígeno. En este caso se observó una dependencia con la temperatura similar en todas las muestras pero con un corrimiento hacia mayores energías para las muestras con mayores concentraciones de cobre.

- Del análisis de las propiedades ópticas mediante espectroscopia UV-Vis se determinó que es posible obtener el ancho de banda prohibida de las muestras en un amplio intervalo de energías, con valores entre ~ 0.96 y 3.3 eV, los cuales son función de la composición de las películas. Cabe mencionar que este intervalo de energía incluye la región visible del espectro (~ 1.7 a 3.1 eV).
- El estudio de las propiedades eléctricas resultó ser complejo debido a la mezcla de los diferentes compuestos presentes. Los datos de efecto Hall mostraron que las películas son tipo p . Dependiendo de su composición química, éstas exhiben resistividades desde valores muy altos (cuyo valor no se pudo determinar), para compuestos con bajas concentraciones de Cu , hasta resistividades bajas del orden de $10^{-3} \Omega \cdot cm$. Una característica interesante del comportamiento de las muestras crecidas con altas concentraciones de Cu , fue que su resistividad casi no presentan variación con la temperatura. Este tipo de comportamiento puede ser atribuido a la coexistencia de regiones tipo $CdTe$ y Cu_xTe_y . En el caso de las películas policristalinas, de acuerdo a las mediciones por efecto Hall, la densidad de portadores a temperatura ambiente fluctuó entre 5×10^{18}

(muestra C4) y $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (muestra C5). Para estas muestras la movilidad fue de *ca.* 4 y $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, a temperatura ambiente respectivamente. En general, los semiconductores amorfos presentan resistividades altas y bajas densidades de portadores libres; sin embargo, en el caso de las muestras de naturaleza amorfa reportadas en este trabajo los valores bajos de resistividad y los valores altos de densidad de portadores libres son notorios e interesantes. De destacarse son también los valores de movilidad de estas muestras amorfas, las cuales fueron de ~ 3 y $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a la misma temperatura, respectivamente. Para comparación, la movilidad de semiconductores amorfos tipo p es típicamente del orden de $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Cabe mencionar que en estas muestras no se descarta la posibilidad de que la conducción eléctrica se efectúe no sólo a través del transporte electrónico (huecos), sino que también haya una contribución importante por parte de iones monovalentes de *Cu*, en analogía a lo que ocurre en el material vítreo $x\text{Cu}_2\text{O}(1-x)\text{TeO}_2$.

De esta manera es posible establecer que el sistema semiconductor *Cu – Cd – Te – O* es un material con buenas expectativas para ser empleado en diferentes aplicaciones, debido a que se trata de una aleación que permite variar en intervalos amplios sus propiedades físicas mediante el control de la composición durante su crecimiento:

- a** La estructura de las películas puede modificarse dependiendo de la cantidades de oxígeno y cobre incorporados al *CdTe*; pudiéndose obtener muestras policristalinas, amorfas, o inclusive mezclas de las mismas.
- b** El ancho de banda prohibida puede variarse en un amplio intervalo de energías que incluye la región visible del espectro; también ha sido posible controlar el valor de la transmitancia óptica de las películas.
- c** El valor de la resistividad eléctrica puede ser modificado, obteniéndose desde películas aislantes, hasta muestras semiconductoras de alta conductividad.

En particular, estas propiedades del sistema *Cu – Cd – Te – O* permiten establecer la posibilidad de crecer películas delgadas con características ópticas y eléctricas apropiadas

para funcionar como capa absorbente de luz en una celda fotovoltaica. Finalmente, cabe destacar que esta tesis representa el primer trabajo sistemático en el sistema estudiado, y donde fue posible obtener información básica necesaria para tener una mejor comprensión acerca de la influencia de la composición química (y de las condiciones de crecimiento) sobre las propiedades de la aleación semiconductora basada en cobre, cadmio, telurio y oxígeno.

Apéndice A

Distancias interplanares y ángulos entre planos

En el análisis estructural necesario conocer las relaciones cristalográficas para determinar las distancias interplanares y el ángulo entre los planos para los diferentes sistemas cristalinos. A continuación se listan algunas de estas relaciones

Cubico:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

Tetragonal:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\cos \phi = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right) \left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$$

Hexagonal:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2\right) \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2\right)}}$$

Ortorrombico:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\cos \phi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right) \left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$$

Monoclinico:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

$$\cos \phi = \frac{d_1 d_2}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2} - \frac{(l_1 h_2 + l_2 h_1) \cos \beta}{ac} \right)$$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Antonio Luque and Steven Hegedus, “*Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*”, John Wiley & Sons Ltd, (2003).
- [2] K. Zanio, in Cadmium Telluride, ed. P. K. Williardson and A. C. Beer (Academic, New York, 1978), vol. **14** of semiconductors and semimetals.
- [3] Frerichs R, *Phys. Rev.* **72**, pp. 594 – 601 (1947).
- [4] Jenny D, Bube R, *Phys. Rev.* **96**, pp. 1190 – 1191 (1954).
- [5] Krüger F, de Nobel D, *J. Electron.* **1**, pp. 190 – 202 (1955).
- [6] Y. S. Tyan, *Sol. Cells* **23**, pp. 19 – 29 (1988).
- [7] Z. K. Heiba, *Cryst. Res. Technol.* **38**, 488 (2003).
- [8] F. A. Ponce, R. Sinclair, and R. H. Bube, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 951 (1981).
- [9] R. Ramírez-Bon, F. J. Espinoza-Beltrán, H. Arizpe-Chávez, O. Zelaya-Angel, and F. Sánchez-Sinencio, *J. Appl. Phys.* **79**(10), 7682 (1996).
- [10] T. M. Hsu, R. J. Jih, P. C. Lin, H. Y. Ueng, Y. J. Hsu, and H. L. Hwang, *J. Appl. Phys.* **59**(10), 3607 (1986).
- [11] El Azhari M.Y., Azizan M., Bennouna A., Outzourhit A., Ameziane E.L., Brunel M., *Thin Solid Films* **366**(1 – 2), pp. 82 – 87 (2000).
- [12] Fang Wang, Alan Schwartzman, Alan L. Fahrenbruch, Robert Sinclair, Richard H. Bube, and Carl M. Stahle, *J. Appl. Phys.* **62**(4), 1469 (1987).

- [13] E. Menendez-Proupin, G. Gutierrez, E. Palmero, and J. L. Peña, *Phys. Rev. B* **70**, 035112 (2004).
- [14] V. Kramer and G. Brandt, *Acta Cryst. C* **41**, pp. 1152 – 1154 (1985).
- [15] Bartolo-Pérez P. Jhonny Ceh, Peña J. L., Zapata-Navarro A and Farías M. H., *Superficies y Vacío* **15**, pp. 30 – 33 (2002).
- [16] Abou-Elfotouh F.A., Moutinho H., Bakry A., Coutts T.J., Kazmerski L.L., *Sol. Cells* **30**(1 – 4), pp. 151 – 160 (1991).
- [17] B. Monemar, E. Molva, Le Si Dang, *Phys. Rev. B* **33**(2), pp. 1134 – 1145 (1986).
- [18] S. Jiménez-Sandoval, S. López-López, B. S. Chao, M. Meléndez-Lira, *Thin Solid Films* **342**(1), pp. 1 – 3 (1999).
- [19] A. Hanafusa, T. Aramoto and A. Morita, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **40**, 6764 (2001).
- [20] Glenn Teeter, *J. Chem. Phys.* **123**, 184713 (2005).
- [21] Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, Hideaki Adachi, “*Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials*”, William Andrew Inc. (2004).
- [22] Donald M. Mattox, “*HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD) PROCESSING, Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*”, Noyes Publications (1998).
- [23] Ronald A. Powell, Stephen M. Rossnagel, “*PVD for Microelectronics: Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing (Thin Films)*”, Academic Press (1999).
- [24] Francis F. Chen, Jane P. Chang, “*Lectures Notes on Principles of Plasma Processing*” Springer (2003).

- [25] Wasa, K., and Kitabatake, M., “*Thin Film Processing and Characterization of High-Temperature Superconductors*”, Series 3 (J. M. E. Harper, R. J. Colton, and L. C. Feldman, eds.), American Vac. Society, New York (1988).
- [26] N. Laegreid, G. Wehner, and B. Meckel, *J. Appl. Phys.* **30**, 374 (1959).
- [27] Yuri Petrovich Raizer, “*Gas Discharge Physics*”, Springer (1997).
- [28] P. D. Davidse and L. I. Maissel, *J. Appl. Phys.* **37**, 574 (1966).
- [29] Maissel, L. I., and Glang, R., “*Handbook of Thin Film Technology*” McGraw-Hill, New York (1970).
- [30] Charles. Kittel, “*Introduction to Solid State Physics*” Wiley ().
- [31] Neil W. Aschroft, N. David Mermin, “*Solid State Physics*”, Thomson Learning, Inc. (1976).
- [32] J. P. McKelvey, “*Solid State and Semiconductor Physics*”, Harper & Row Publishers (1967).
- [33] B. D. Cullity, “*Elements of X-Ray Diffraction*”, Addison-Wesley (1978).
- [34] Peter Y. Yu, Manuel Cardona, “*Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties*”, Springer-Verlag (1996).
- [35] C. Richard Brundle, Shaun Wilson, “*Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*”, Butterworth-Heinemann (1992).
- [36] C. Barry Carter, David Bernard Williams, “*Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*” Plenum Press, New York (1996).
- [37] H. Bubert, H. Jenett, “*Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications*” Wiley-VCH (2002).

- [38] Mark Fox, “*Optical Properties of Solids*”, Oxford University Press (2001).
- [39] Jacques I. Pankove, “*Optical Processes in Semiconductors*”, Courier Dover (1975).
- [40] Gary E. McGuire, “*Characterization of semiconductors Materials: Principles and Methods Vol. 1.*” Noyes Publications (1998).
- [41] Derek A. Long, “*The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*” John Wiley & Sons Ltd (2002).
- [42] A. L. Dawar, K. V. Ferdinand, C. Jagdish, P. Kumar and P. C. Mathur, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **16**, pp. 2349 – 2360 (1983).
- [43] M. Aven and J. S. Prener, “*Physics and Chemistry of II – IV Compounds V.1*”, North Holland Publishing Co. (1967).
- [44] M. Becerril, O. Zelaya-Angel, J. R. Vargas-García, R. Ramírez-Bon, J. González-Hernández, *J. Phys. Chem. Solids* **62**, pp. 1081 – 1085 (2001).
- [45] David J. Smith, S.-C. Y. Tsen, Y. P. Chen, J.-P. Faurie, and S. Sivananthan, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1591 (1995).
- [46] S. Jiménez-Sandoval, M. Meléndez-Lira and I. Hernández-Calderón, *J. Appl. Phys.* **72**, 4197 (1992).
- [47] L. N. Alejo-Armenta, F. J. Espinoza-Beltrán, C. A. Alejo-Armenta, C. Vázquez-López, H. Arizpe-Chávez, R. Ramírez-Bon, O. Zelaya-Angel, J. González-Hernández, *J. Phys. Chem. Solids* **60**(6), pp. 807 – 811(1999).
- [48] JADE PDF Card, PDF# 22 – 0129.
- [49] JADE PDF Card, PDF# 25 – 1113.
- [50] MDI/JADE7 PDF Card, PDF# 00 – 049 – 1755.

- [51] A. Iribarren, E. Menendez-Proupin, R. Castro-Rodríguez, V. Sosa, J. L. Peña and F. Caballero-Briones, *J. Appl. Phys.* **86**, 4688 (1999).
- [52] A. Picos-Vega, H. Arizpe-Chávez, O. Zelaya-Angel, R. Ramírez-Bon and F. J. Espinoza-Beltrán, *J. Appl. Phys.* **89**, 6073 (2001).
- [53] Bartolo-Pérez P., Jhonny Ceh, Peña J. L., Zapata-Navarro A. and Farías M. H., *Superficies y Vacío* **15**, pp. 30 – 33 (2002).
- [54] V. Kramer and G. Brandt, *Acta Cryst.* **C41**, pp.1152 – 1154 (1985).
- [55] Takashi Uchino, Toshinobu Yoko, *J. Non-Cryst. Solids* **204**, pp. 243 – 252 (1996).
- [56] H. Arizpe-Chávez, R. Ramírez-Bon, F. J. Espinoza-Beltrán and O. Zelaya-Angel, *Superficies y Vacío* **8**, pp.120 – 124 (1999).
- [57] Efros A. I. L. and Efros L., *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 772 (1982).
- [58] Louis Brus, *J. Phys. Chem.* **90**(12), pp. 2555 – 2560 (1986).
- [59] S. Jiménez-Sandoval, J. Santos-Cruz, G. E. Garnett-Ruiz, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, O. Jiménez-Sandoval, *J. Cryst. Growth* **294**, pp. 243 – 249 (2006).
- [60] S. Jiménez-Sandoval, G. E. Garnett-Ruiz, J. Santos-Cruz, O. Jiménez-Sandoval, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, and E. Morales-Sánchez, *J. Appl. Phys.* **100**, 113713 (2006).
- [61] J. S. Hammond, S. W. Gaarenstroom, and Nicholas Winograd, *Anal. Chem.* **47**(13) pp. 2193 – 2199 (1975).
- [62] Antonio J. Ricco, Henry S. White and Mark S. Wrighton, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, pp. 910 – 915 (1984).
- [63] David R. Rhiger and Robert E. Kvaas, *J. Vac. Sci. Technol.* **A1**, pp. 1712–1718 (1983).

- [64] S. Poulston, P. M. Parlett, P. Stone and M. Bowker, *Surf. Interface Anal.* **24**(12), pp. 811 – 820 (1996).
- [65] G. D. Khattak, A. Mekki and Al-Shukri, *Phys.Scr.* **70** pp. 187 – 192 (2004).
- [66] JADE PDF Card, PDF#13 – 1255.
- [67] JADE PDF Card, PDF# 37 – 1026.
- [68] JADE PDF Card, PDF# 45 – 1287.
- [69] JADE PDF Card, PDF# 37 – 1025.
- [70] JADE PDF Card, PDF# 10 – 0421.
- [71] JADE PDF Card, PDF# 18 – 0456.
- [72] JADE PDF Card, PDF# 37 – 1024.
- [73] Markovskii, L. Ya & Pron, G. F. *Russ. J. Inorg. Chem.* **13**, pp. 1361 – 1363 (1968).
- [74] D. S. Robertson, N. Shaw, I. M. Young, *J. Mater. Sci.* **13**, pp. 1986 – 1990 (1978).
- [75] M. González-Alcudia, M. Zapata-Torres, M. Meléndez-Lira, J. L. Peña, *Rev. Mex. Fis.* **52**(1), pp. 48 – 52 (2006).
- [76] Oliver Lindqvist and Jacques Moret, *Acta Cryst. B***29**, pp. 643 – 650 (1973).
- [77] J. Deisenhofer, R. M. Eremina, A. Pimenov, T. Gavrilova, H. Berger, M. Johnsson, P. Lemmens, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, K.-S. Lee, and M.-H. Whangbo, *Phys. Rev. B***74**, 174421 (2006).
- [78] A. S. Pine and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B***5**, pp. 4087 – 4093 (1972).
- [79] J. C. Hamilton, J. C. Farmer, and R. J. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 739 (1986).

- [80] B. A. Mansour, B. S. Farag and S. A. Khodier, *Thin Solid Films* **247**, pp. 112 – 119 (1994).
- [81] Satoru Seto, Akikazu Tanaka and Mitsuo Kawashima, *J. Appl. Phys.* **64**, 3658 (1988).
- [82] J. A von Windheim and M. Cocivera, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23**, pp. 581 – 586 (1990).
- [83] T. Mahalingam, J. S. P. Chitra, S. Rajendran and P. J. Sebastian, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, pp. 565 – 569 (2002).
- [84] K. J. Rao, "*Structural Chemistry of Glasses*", Elsevier Science Ltd, (2002).
- [85] B. V. R. Chowdari, K. L. Tan, Fang Ling, *J. Mater. Sci.* **35**, pp. 2015 – 2027 (2000).