

01178  
11



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
PELÍCULAS DELGADAS DE CdTe DEPOSITADAS  
POR CSS**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRO EN INGENIERÍA (ENERGÍA)**  
**P R E S E N T A:**  
**FÍS. GERMAN PÉREZ HERNÁNDEZ**

DIR. TESIS:  
DR. XAVIER MATHEW (CIE-UNAM)

MÉXICO, D.F.

DECIEMBRE DEL 2003

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

A



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A mi gran familia a quienes  
quiero tanto.*



B

## *Agradecimientos*

Al Dr. Xavier Mathew, por su apoyo y disposición que siempre mostró para la realización de este trabajo.

A los integrantes del comité tutorial y miembros del jurado: Dr. Xavier Mathew, Dr. Pathiyamattom Joseph Sebastián, Dr. Aarón Sánchez Juárez, Dr. Miguel Meléndez Lira, Dr. José Antonio Toledo, por el tiempo que dedicaron a este trabajo, por las críticas y sugerencias que permitieron enriquecer el mismo.

A mis amigos, que siempre me han apoyado y con quienes he compartido momentos inolvidables.

A la Universidad Nacional Autónoma México y al Centro de Investigación en Energía, por las facilidades para utilizar sus instalaciones e infraestructura para la realización de esta tesis..

A CONACYT, por el apoyo económico brindado en la realización de mis estudios de maestría.

Al M.C José Campos Álvarez y al Ing. Oscar Gómez-Daza, por los diferentes apoyos prestado en la realización de este trabajo.

Agradezco al CONACYT y PAPIIT-UNAM por el apoyo económico brindado a través de los proyectos 38542-U y IN115102-3, respectivamente.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# C O N T E N I D O

<i>INTRODUCCIÓN.</i>	1
<i>CAPITULO I</i>	
<i>Generalidades.</i>	
1.1. Semiconductores.	4
1.1.1. Absorción óptica.	9
1.2. Películas delgadas.	10
1.2.1. Métodos de depósitos.	11
1.2.2. Mecanismo de formación.	12
1.3. El CdTe.	14
1.4. Sistema de CSS para el depósito de CdTe.	16
<i>CAPITULO II</i>	
<i>Sistema de CSS.</i>	
2.1 Depósito de semiconductores por CSS.	17
2.1.1 CdTe por CSS.	19
2.2 Reacción Química.	20
2.3 Análisis térmico.	21
2.4 Proceso de transporte.	24
2.5 Técnica Experimental.	28
<i>CAPITULO III</i>	
<i>Técnicas de Caracterización.</i>	
3.1 Caracterización Estructural.	32
3.1.1 Parámetro de red.	34
3.1.2 Esfuerzo y deformación.	35
3.1.3 Banda prohibida de energía.	36
3.1.4 Orientación preferencial y coeficiente de textura.	37

E

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

3.2 Caracterización Morfológica.	37
3.3 Caracterización química.	38
3.4 Espectroscopia electrónica Auger.	39
3.5 Conductividad.	40
3.6 Capacitancia Voltaje.	40

## *CAPITULO IV*

### *Análisis y discusión de resultados.*

4.1 Resultados de la caracterización estructural.	43
4.1.1 Cálculo del parámetro de red.	45
4.1.2 Cálculo del esfuerzo y deformación.	47
4.1.3 Banda prohibida de energía.	48
4.1.4 Orientación preferencial y coeficiente de textura.	49
4.2 Resultados de la caracterización morfológica.	50
4.3 Resultados de la composición química.	55
4.4 Resultados de la espectroscopia electrónica AUGER.	56
4.5 Determinación de la conductividad de las películas.	57
4.6 Capacitancia-Voltaje.	57

<i>Conclusiones.</i>	59
----------------------	----

<i>Referencias.</i>	61
---------------------	----

F

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## *Introducción*

El desarrollo de celdas solares eficientes y económicas, ha sido el sueño de la comunidad fotovoltaica a través del tiempo. A lo largo de las tres últimas décadas se ha obtenido un considerable desarrollo en el campo referido a la investigación de la energía solar, desarrollo de nuevos materiales y a la fabricación de celdas solares cada vez más eficientes. Pero aún se encuentra lejos el sueño de los investigadores fotovoltaicos, por lo que la comunidad científica debe recorrer todavía, un largo camino para obtener celdas solares con alta eficiencia de conversión fotovoltaica y que sean de bajo costo.

En la actualidad, los materiales de película delgada policristalinas más investigadas son el CdTe y el Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Las eficiencias reportadas [1-2] de las celdas solares construidas con estos materiales, son más bajas que las eficiencias calculadas teóricamente. Debido a la óptima banda prohibida de energía de 1.5 eV y su alta absorción óptica, el CdTe tiene un lugar especial respecto a los demás materiales fotovoltaicos. Al final de los años 1970's, las eficiencias reportadas de las celdas solares basadas en CdTe (monocristalino) estaban alrededor del 8%. El trabajo realizado con las películas delgadas de CdTe atrajo mucha atención en los 1980's con el desarrollo de varias técnicas tales como el electrodeposición, serigrafía, evaporación térmica y sublimación en espacio cercano (CSS, por sus siglas en inglés). Como resultado de lo anterior se han alcanzado eficiencias cercanas al 16% para celdas solares de heterounión del tipo CdS/CdTe [1]. Las técnicas más exitosas y aceptadas para la preparación de CdTe son la sublimación en espacio cercano y el electrodeposición.

El factor que limita la eficiencia de las películas preparadas por electrodeposición es el tamaño de grano, el cual es usualmente pequeño y consecuentemente permite un gran número de fronteras de grano. Otra desventaja importante del electrodeposición es que las películas electrodepositadas poseen una conductividad tipo-n, quienes necesitan más adelante ser procesadas para convertir las en tipo-p, requerida para la fabricación de dispositivos de heterounión con el CdS.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la técnica de sublimación en espacio cercano, la temperatura propuesta para el sustrato es del orden de 500 a 600 °C [1], depositando películas tipo-p, garantizando tener grandes tamaños de granos. Películas con espesores entre 3 a 4  $\mu\text{m}$  pueden ser preparadas en 5 min. en tanto que mediante electrodeposición, normalmente toma de 4 a 6 horas para preparar una película uniforme de 2 a 3  $\mu\text{m}$  de espesor. La técnica de CSS ha resultado ser un método prometedor para la obtención de CdTe, debido a que se pueden preparar películas delgadas con grandes tamaños de grano, permitiendo obtener dispositivos fotovoltaicos de buena calidad, utilizando el CdTe así depositado.

El estado actual de las celdas solares basadas en películas delgadas de CdTe, presentan eficiencias alrededor del 16% para dispositivos soportados sobre sustratos de vidrio [1] y eficiencias del 5.3% para dispositivos soportados sobre sustratos metálicos [3] y preparados por CSS. Sin embargo la eficiencia máxima teórica del 30% [4] aún está lejos de alcanzarse.

El objetivo fundamental de este proyecto de tesis es preparar y caracterizar películas delgadas de CdTe depositadas sobre sustratos de lámina flexible de molibdeno y acero inoxidable por la técnica de CSS, para ello fue necesario la implementación del equipo de sublimación por espacio cercano y la optimización de las condiciones de depósito.

Para la elaboración de los objetivos anteriores el proyecto de tesis esta agrupada en cuatro capítulos.

En el capítulo I se muestra una revisión de los conceptos básicos de semiconductores. Se dará el concepto de película delgada así como los mecanismos de formación de las mismas y los diferentes métodos de depósito. En el capítulo II se describirá de forma general las características de la técnica de sublimación por espacio cercano (CSS). Se describirá el proceso de depósito de películas de CdTe, la reacción química que ocurre en dicho proceso y el proceso de transporte. Además se reportaran las condiciones de depósito y se describirá

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

la técnica experimental para el crecimiento de películas de CdTe. En el capítulo III, se explican los principios básicos de las diversas caracterizaciones utilizadas para determinar las características físicas de las muestras obtenidas. En el capítulo IV, se realiza un análisis de los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Capítulo I

## Generalidades

### 1.1 Semiconductores

La mayoría de los sólidos en la naturaleza se pueden clasificar en varias categorías dependiendo de sus propiedades físicas. Con respecto al comportamiento eléctrico los materiales se clasifican en conductores, semiconductores, aislantes y superconductores. Esta clasificación depende de la resistividad eléctrica, propiedad intrínseca de los materiales que proporciona la capacidad que tienen éstos de conducir la electricidad. Los metales presentan poca resistencia a su paso y son el principal grupo de materiales conductores. Los aislantes son un amplio grupo y se caracterizan porque no dejan pasar la corriente eléctrica, la mayor parte de los materiales orgánicos y compuestos inorgánicos no metálicos son aislantes. Entre los conductores y los aislantes hay un grupo de materiales que tienen un comportamiento intermedio, son los semiconductores. En los metales la resistividad oscila entre  $10^{-8}$  y  $10^{-6} \Omega \times m$ . La resistividad comprendida entre  $10^{-6}$  y  $10^8 \Omega \times m$ , caracteriza a los semiconductores. Por último, los aislantes tienen resistividad mayor a  $10^8 \Omega \times m$ .

En semiconductores la relación de la temperatura con la resistividad,  $\rho$ , se define de la siguiente manera[5]:

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\beta}{T}}, \quad (1.1)$$

donde  $\rho_0$ ,  $\beta$  son constantes positivas y  $T$  es la temperatura absoluta, medida en Kelvin.

De la ecuación anterior se observa que si  $T \rightarrow 0$ , entonces  $\rho$  tenderá a infinito, por lo que se dice que un semiconductor se comporta como un aislante cuando  $T$  se aproxima al cero absoluto. La conductividad en semiconductores se define como el inverso de la resistividad.



Los semiconductores tienen un comportamiento similar a los aislantes, la diferencia entre ellos es que tienen distinta banda prohibida de energía,  $E_g$ . Para los aislantes, el valor de la banda prohibida de energía es mayor a 6 eV (a temperatura ambiente). Los valores de banda prohibida de energía menores a 6 eV corresponden a los semiconductores, algunos de estos llegan a presentar valores del orden de 1 eV, a temperatura ambiente.

Si suponemos un semiconductor a la temperatura de 0 K (situación inalcanzable), los electrones ocuparían los niveles de energía permitidos más bajos posibles. Situación en la cual la banda permitida de mayor energía está totalmente vacía y todas las demás están llenas. La banda de mayor energía se llama *banda de conducción*, mientras que la siguiente, de menor energía se llama *banda de valencia*. Cuando las bandas están totalmente llenas no son posibles las interacciones que supongan saltos de unos niveles a otros, según el principio de exclusión de Pauli. Las interacciones posibles implicarían saltos a la banda de conducción, (que está totalmente vacía), pero la cantidad de energía necesaria sería muy grande y el proceso no puede darse cerca del cero absoluto. Por lo tanto, a bajas temperaturas, el material tiene un comportamiento de aislante. Pero al aumentar la temperatura, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica y pasar a la banda de conducción.

Si por alguna perturbación, luz, temperatura o corriente, un electrón se sale de su sitio, este se podrá mover y, por tanto, conducirá la corriente eléctrica. Además, aparte del electrón, hay un sitio vacío al que otros electrones se pueden mover. De esta manera se ha creado un hueco, que se comporta como una partícula que tiene la carga de un protón. La creación de un hueco es debido al rompimiento del enlace de valencia por una perturbación cualquiera. El enlace incompleto se puede llenar con un electrón que pase a éste desde el enlace saturado contiguo y por lo tanto, el mismo se desplazará por el cristal a consecuencia del intercambio de electrones entre átomos. Sin embargo, el conjunto del sistema permanece eléctricamente neutro, ya que a cada carga positiva formada en el enlace le corresponde un electrón libre.

TRABAJO CON  
FALLA DE ORIGEN

Considerando un semiconductor que no contenga impurezas ni defectos. Tampoco se tendrá en cuenta la influencia de los estados de superficie. Para  $T=0$  K la conductividad eléctrica de este semiconductor será nula, ya que en el no hay portadores de carga libres. En efecto, la banda de valencia está totalmente ocupada por electrones y no hace aportación alguna a la conducción. Cuando  $T>0$  surge la probabilidad de que se produzca el salto de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Al mismo tiempo en la banda de valencia se forman huecos. Está claro que la concentración de electrones,  $n_0$ , generados térmicamente es igual a la concentración de huecos  $p_0$  [6]:

$$n_0 = p_0. \quad (1.2)$$

Simultáneamente al proceso de formación (generación) de portadores libres se desarrolla el proceso de su desaparición (recombinación). Una parte de los electrones retorna de la banda de conducción a la de valencia y ocupa los enlaces rotos (huecos). A una temperatura dada, por la acción de los dos procesos en competencia, de generación y de recombinación, en el semiconductor se establece cierta concentración en equilibrio de portadores de carga. Así, por ejemplo, a la temperatura ambiente la concentración de electrones libres y huecos en el silicio es, aproximadamente, de  $10^{18} \text{ m}^{-3}$ , y en el germanio, de  $10^{21} \text{ m}^{-3}$ .

Si al semiconductor se aplica un campo eléctrico,  $E$ , en él se produce una corriente compuesta por la componente electrónica y por la de huecos. Los semiconductores en los cuales a expensas de la transición de cierta cantidad de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción se forma una cantidad igual de huecos se llaman *intrínsecos*.

Los semiconductores reales no son nunca puros sino que tienen impurezas, es decir no todos los átomos son del elemento base (Si por ejemplo). Sin embargo, se intenta que las impurezas incontroladas sean sumamente escasas, para lo cual el proceso de fabricación debe ser extraordinariamente cuidadoso. Los semiconductores impurificados son denominados *extrínsecos*. A los semiconductores que se le añade impurezas donadora se dice que es de *tipo N*. Si en un semiconductor se introduce impureza aceptora es llamado *tipo P*. Se dice

que el semiconductor es del tipo n por que la ionización de un átomo de impureza donadora ha producido un electrón o portador de corriente tipo N, sin producir simultáneamente un hueco o portador tipo P. De la misma manera, los átomos de impurezas aceptoras se pueden usar para producir huecos sin la producción simultánea de electrones en la banda de conducción. Los electrones conducen en la banda de conducción y su estado de menor energía es la banda de valencia y los huecos conducen en la banda de valencia, su estado de menor energía es la banda de conducción.

El flujo de corriente eléctrica en los semiconductores es debido a dos tipos de portadores de carga, electrones y huecos, a diferencia de los metales, para los cuales sus únicas cargas móviles son los electrones. Debido a esto, la conductividad eléctrica,  $\sigma$ , para un semiconductor puede ser escrita como [6]:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad (1.3)$$

donde  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son las movilidades de los electrones y los huecos respectivamente, definidas como la constante de proporcionalidad entre la velocidad de arrastre y el campo eléctrico:  $v = \mu E$ , y  $n$  y  $p$  son las correspondientes densidades de portadores de carga.

En los semiconductores la conductividad depende de la concentración de portadores de carga y esta a su vez, depende de la temperatura.

Lo anterior lo podemos analizar a partir de la forma en que los electrones se distribuyen en los niveles de energía permitidos, esto puede ser descrito mediante la función de Fermi-Dirac. En condiciones de equilibrio térmico para las partículas de espín semientero, que obedecen al principio de exclusión Pauli, se cumple la distribución de Fermi-Dirac [5]:

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{kT}} + 1}, \quad (1.4)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann;  $T$  es la temperatura absoluta;  $F$  es la energía de Fermi, es decir, el trabajo necesario para variar el número de partículas en el sistema en una unidad.

De la ecuación (1.5) se deduce que, cuando  $T=0$ , se tiene  $f_0=1$  en el intervalo de energía  $0 \leq E < F$  y  $f_0=0$  para  $E > F$ . Esto significa que todos los estados cuánticos de energía menor que la energía de Fermi están ocupados por electrones, en tanto que los niveles, que se encuentran sobre el nivel de Fermi, están completamente libres, desocupados de electrones. Por lo tanto, la energía de Fermi es la energía máxima posible de los electrones en el metal a la temperatura del cero absoluto. Para el caso  $T > 0$  K y que el valor de la energía sea igual a la de Fermi ( $E=F$ ), se tiene  $f_0=0.5$ . De este modo, el nivel de Fermi es el nivel de energía, cuya probabilidad de que éste ocupado a una temperatura distinta a la del cero absoluto, es igual a 0.5. Cuando  $T > 0$  parte de los electrones pueden saltar al estado de  $E > F$  debido al movimiento térmico, y en correspondencia, parte de los estados se encuentran por debajo del nivel de Fermi resultan libres. El número de partículas que saltan a niveles más altos es igual a la cantidad de estados libres que se han formado en la región  $E < F$ .

La función de distribución de Fermi-Dirac caracteriza la probabilidad de que un estado (o nivel de energía) sea ocupado por un electrón. La probabilidad de que en el equilibrio térmico en el estado de energía (o nivel de energía)  $E$  no haya un electrón, es decir, sea ocupado por un hueco, es igual a [5]:

$$f_{0p}(E) = 1 - f_0(E) = \frac{1}{e^{(E-F)/kT} + 1} \quad (1.5)$$

En consecuencia, la función de distribución para los huecos es análoga a la función de distribución para los electrones, si se cuenta la energía de los huecos desde el nivel de Fermi en sentido opuesto en comparación con el sentido de lectura de la energía para los electrones. Los semiconductores, cuyos portadores de carga libres se describen por la función de Fermi-Dirac, se llaman *degenerados* [5].

Para los electrones que se encuentran en los estados de energía  $E \gg kT$ , la expresión para  $f_0$  toma la forma [5]:

$$f_0(E) = e^{-\frac{E-E_c}{kT}} = C e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (1.6)$$

es decir, coincide con la función de distribución de Maxwell-Boltzmann para las partículas que obedecen a leyes clásicas. Si los portadores de carga de un semiconductor obedecen a la estadística de Boltzmann, el semiconductor se llama *no degenerado* [5].

### 1.1.1 Absorción óptica.

La luz visible es considerada como un conjunto de partículas llamadas fotones, su energía se encuentra definida por la relación  $E = h\nu = hc/\lambda$ . Un haz de luz interactuando con un material será absorbido completamente por este si la energía asociada a cada fotón es capaz de llevar a cabo una creación de un par electrón-hueco. Tal efecto se le conoce como transición óptica, el proceso de absorción solo se realiza si la energía del fotón es mayor que la banda de energía prohibida, es decir,  $h\nu > E_g$ . Se presentan dos fenómenos importantes durante el proceso de absorción en los semiconductores:

1.- Un proceso continuo de alta absorción que permite la transición electrónica desde la banda de valencia hasta niveles altos de la banda de conducción.

2.- Transición electrónica de la banda de valencia a la parte baja de la banda de conducción con un requerimiento de energía para el fotón igual al ancho de la brecha de energía prohibida. Si en la transición solamente esta involucrada la participación de fotones, la transición se llama directa y al semiconductor se le conoce como de banda directa. Si en la transición participa un fotón y una partícula adicional llamada fonón, cuya energía esta asociada a la vibración térmica de la red, la transición se llama indirecta y al semiconductor se le denomina de banda indirecta. Las transiciones directas son consideradas cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden para un mismo valor de K. Cuando el máximo de la banda de valencia y

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

el mínimo de la banda de conducción no coinciden para un mismo valor de K, se considera una transición indirecta. En la figura 1 se ilustran estas transiciones.

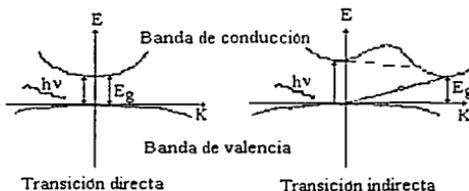


Fig. 1.1 Diagrama E-K de un semiconductor de banda directa e indirecta [7].

La absorción de fotones en un material está regida por la Ley de Lambert, la que establece que:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x), \quad (1.7)$$

donde  $I(x)$  es la intensidad de los fotones a la profundidad  $x$ ,  $I_0$  es la intensidad de los fotones sobre la superficie del material y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción, el cual, depende de la longitud de onda  $\lambda$ , o bien de la energía  $h\nu$  de los fotones. Los materiales que presentan absorción directa tienen un coeficiente de absorción grande ( $\alpha > 10^4$ ) por tanto requieren unas cuantas micras de espesor para absorber el 90% de la radiación luminosa, mientras que para los materiales que presentan absorción indirecta se requieren de unas cientos de micras de espesor.

## 1.2. Películas delgadas.

Una película delgada se puede definir como un material creado por una aglomeración de especies atómicas, moleculares o iónicas. El espesor no es el elemento más importante para definir una película delgada, sino la manera en que está formada y los efectos consecuentes que esto causa en sus propiedades y microestructura.

La utilización de películas delgadas para la construcción de dispositivos optoelectrónicos es cada día más importante, ya que con el empleo de dichas

películas es posible el desarrollo de diversos equipos que pueden emplearse en un número considerable de aplicaciones. Tal es el caso de las celdas solares, los cuales son estructuras que permiten la conversión directa de la radiación solar en energía eléctrica. Los materiales utilizados en la fabricación de las celdas solares son semiconductores, los cuales deben de poseer valores de ancho de banda de energía prohibida que permitan la máxima absorción de la energía de la radiación solar incidente.

### **1.2.1 Métodos de depósitos.**

Los físicos y químicos han logrado crecer en los laboratorios un número impresionante de materiales semiconductores, en forma de compuestos, que haría interminable se descripción. Esto ha sido posible mediante la combinación de los diferentes elementos de la tabla periódica, utilizando técnicas variadas. Las técnicas de crecimiento de semiconductores más utilizados son: depósito por baño químico, rocío químico, sol-gel, electrodeposición, pulverización catódica reactiva (sputtering), sublimación por espacio cercano (CSS), etc. A continuación damos una breve reseña de algunos de estos métodos de depósito.

**Rocío químico:** En esta técnica, a partir de una solución acuosa, etílica u otra, de sales de los elementos del compuesto a obtener y de la mezcla de esta solución con un gas transportador, se produce una pulverización de la solución sobre un sustrato caliente que va acompañada por una reacción química. En el caso ultrasónico, la solución es sometida a vibraciones ultrasónicas. Las películas así obtenidas son depositadas sobre diferentes sustratos. Las propiedades de las películas dependen de la distancia boquilla-sustrato, los flujos de gas y solución y temperatura del sustrato.

**Depósito por baño químico:** Esta técnica también parte de una solución de sales de los elementos a obtener. El sustrato se sumerge en la solución y se somete la misma a calentamiento y opcionalmente a agitación. Sobre la superficie del sustrato ocurre una reacción química depositándose la película. Las propiedades

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

de las películas obtenidas dependen de la concentración de las sales, el tiempo de depósito y la temperatura del baño, entre otros parámetros.

**Sol-Gel:** Inmersión del sustrato dentro de una solución conteniendo el precursor adecuado del óxido deseado: El sustrato se retira de la solución a velocidad constante. Después de un proceso de horneado, se obtiene finalmente el recubrimiento de óxido metálico.

**Pulverización catódica reactiva:** En la pulverización catódica el crecimiento se efectúa a partir de átomos arrancados de un blanco mediante bombardeo de iones, generalmente de  $Ar^+$ , producidos por una descarga de corriente directa o radiofrecuencia. Cuando la descarga contiene algún gas capaz de reaccionar, por ejemplo  $O_2$ , con el material arrancando del blanco, se habla de pulverización reactiva. La potencia del sistema de radiofrecuencia o de corriente directa, la temperatura del sustrato, el gas empleado para la producción del plasma y la presión de éste son los principales parámetros que determinan las propiedades de las capas crecidas por esta técnica.

**Sublimación por espacio Cercano:** está técnica consiste en la deposición de un material semiconductor sobre sustratos metálicos a partir de la sublimación de un material fuente a elevadas temperaturas y presiones bajas. Este dispositivo utiliza dos bloques de grafito para sostener la fuente y sustrato, la cual, es separado por láminas de cuarzo, esta lámina a la vez se ocupa para colocar las láminas delgadas de acero inoxidable o molibdeno, utilizados como sustrato. La distancia entre la fuente y el sustrato oscila entre 0.6 y 10 mm. El dispositivo anterior se aísla por un tubo de cuarzo donde se aplica vacío, éste permite el flujo de los diferentes gases que se utilizan en el depósito y el monitoreo de las temperaturas del material fuente y el sustrato durante la deposición.

### 1.2.2 Mecanismo de formación.

En la formación de películas delgadas los procesos que tiene lugar son los siguientes [8]:

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- Nucleación.
- Crecimiento del núcleo y formación de grandes islas.
- Coalescencia de las islas.

La primera etapa comienza con el proceso de nucleación, que es cuando los átomos en forma de vapor del material arriban a la superficie del sustrato y son físicamente absorbidos (llamados adátomos). El adátomo tiene un tiempo de residencia finito sobre la superficie durante el cual puede interactuar con otros adátomos formando de esta manera un conglomerado estable para ser absorbidos químicamente (incorporados a la superficie) liberando calor de condensación. Si no son absorbidos, los adátomos se reevaporan. A la probabilidad de que un átomo sea incorporado al sustrato (superficie) se le conoce como coeficiente de condensación. Una vez que se inicia el proceso de nucleación, continúa el crecimiento en forma de pequeñas islas, las cuales van aumentando gradualmente de tamaño debido a que el depósito se está llevando a cabo. La densidad de las islas disminuye a una razón determinada por las condiciones de depósito. Esta etapa denominada coalescencia, involucra la transferencia de masa por difusión entre las islas. Cuando la distribución de islas alcanza un estado crítico, ocurre una coalescencia a gran escala de islas dando como resultado una formación de pequeños cristales que cubre la superficie, la etapa final del crecimiento requiere una gran cantidad de depósito. El fenómeno de coalescencia tiene un profundo efecto sobre la estructura y propiedades de la película resultante, debido a que la recristalización, tamaño de grano, cambios de orientación, incorporación y remoción de defectos ocurren como consecuencia de la coalescencia.

Por otro lado, la influencia del sustrato es determinante, ya que de este depende la orientación y el crecimiento de los cristales depositados, la temperatura del sustrato es también un factor importante en el crecimiento de la película. Además otros factores que afectan el crecimiento de los depósitos son la velocidad de depósito y la contaminación del medio ambiente, ya que durante el depósito el sustrato puede absorber algún tipo de gas presente en la atmósfera y de esta manera afectar de alguna forma al material depositado.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El orden estructural de una película esta determinado en gran medida por la movilidad superficial de los adátomos, la cual dictamina si la estructura será cristalina, policristalina, o amorfa. El tipo de estructura, entre muchas otras propiedades estructurales se conoce cuando se practica un análisis de difracción de rayos X.

La superficie de una película delgada afecta las propiedades de transporte eléctrico de un material, ya sea un semiconductor o un metal, limitando el recorrido de los portadores de carga y su trayectoria libre media. Cualquier material voluminoso experimenta este efecto superficial, pero es más pronunciado en las películas delgadas debido a que la relación de superficie/volumen es mayor.

### 1.3 El CdTe.

En la última parte de la década de los cincuenta, el Telurio de Cadmio (CdTe), fue uno de los primeros materiales que se depositaron en forma película delgada. El interés en el estudio de este material es debido a que CdTe cuenta con una eficiencia teórica de aproximadamente 30%, además tiene una banda directa con un alto coeficiente de absorción

A temperatura ambiente, las películas de CdTe preparadas por evaporación presentan una estructura cúbica, siendo tipo p; al depositar por el mismo método a altas temperaturas se obtiene una estructura tipo hexagonal. Las películas elaboradas por electrodeposito muestran una fuerte adherencia y buena cristalización aún sin recocido, en este caso el CdTe se presenta en estructura tipo Zinc blenda, con una constante de red de 6.481 Å. Las películas de CdTe depositadas por CSS, presentan una conductividad tipo p, grandes tamaños de grano y las películas son preparadas en 5 o 6 minutos con espesores de 3 a 4 µm. Su brecha de energía es de aproximadamente 1.49 eV a 300 K y de 1.606 eV a 0 K; presenta un alto coeficiente de absorción ya que la luz solar es absorbida completamente en 1-2 µm de espesor del material. Otras propiedades importantes

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

se presentan en la tabla 1.1. En la figura 1.4, se presenta el diagrama de la estructura zinc blenda del CdTe.

Tabla 1.1. Propiedades del CdTe [9,10].

Movilidad a 300 K	1050 cm <sup>2</sup> /V-s para electrones y 100 cm <sup>2</sup> /V-s para huecos
Masa efectiva m/m	0.10 para electrones y 0.12 para huecos
Contante dieléctrica $\epsilon_s / \epsilon_0$	10.2
Densidad	5.85 g/cm <sup>3</sup>
Modulo de Young	3.710 <sup>11</sup> dyne/cm <sup>2</sup>
Coef. de expansión térmica	5×10 <sup>-5</sup> /K
Calor específico	0.21 J/gK
Coeficiente de absorción, $\alpha$	6×10 <sup>4</sup> cm <sup>-1</sup> , para 0.6 $\mu$ m
Afinidad electrónica	4.28 eV
Conductividad Térmica (25 °C)	0.06 W/cmK

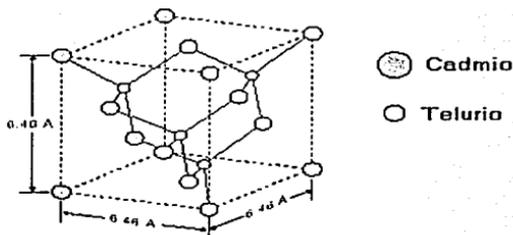


Fig.1.4. Estructura Zinc Blenda del CdTe.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### **1.4 Sistema de CSS para el depósito de CdTe.**

El método de CSS es la técnica más exitosa para preparar películas de CdTe de buena calidad. La técnica de CSS ofrece la ventaja de un depósito no complicado y una utilización eficiente de los materiales debido a la cercana proximidad entre la fuente y el sustrato. Debido a que la velocidad del depósito puede ser tan alta como un 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ , se puede considerar que CSS es un método ideal para preparar películas delgadas de CdTe a gran escala [1]. Polvo de CdTe de alta pureza se sublima en la fuente de la cámara, la cual se mantiene a una temperatura típica entre los 400 - 600 °C. La posición del sustrato (lámina metálica) se ajusta alrededor de 2 a 3 mm directamente encima de la fuente. La temperatura del sustrato es crítica para la fabricación de la celda, debido a que la calidad cristalina y la densidad de huecos de la película dependen de la temperatura del sustrato [11,12].

Las películas delgadas de CdTe por CSS, generalmente se depositan en atmósfera de un gas tal como el hidrogeno o un gas inerte tal como el argón o el helio. Algunos sistemas de CSS también trabajan bajo condiciones de vacío, cerca de 132.034 P.

Se ha encontrado que las condiciones del transporte son independientes de la atmósfera a las cuales son sometidas las películas y de los factores geométricos del reactor [13]. Los parámetros principales que pueden afectar el proceso de depósito de películas delgadas son el espacio entre la fuente y el sustrato, la pureza de la fuente y la temperatura de depósito.

En el siguiente capítulo se dará una descripción más amplia del proceso de depósito de películas semiconductoras por la técnica de Sublimación por Espacio Cercano.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## *Capítulo II*

### *El proceso de CSS*

#### **2.1 Deposito de películas semiconductoras por CSS.**

El método de sublimación por espacio cercano, CSS, para el depósito de películas semiconductoras tiene un proceso de depósito similar a la técnica de transporte de vapor químico por espacio cercano, CSVT, que fue desarrollada en los años 60's para el crecimiento de películas epitaxiales de elementos del grupo III-V [14]. La diferencia entre estas técnicas radica en que la segunda, el transporte de vapor químico por espacio cercano, utilizaba vapor de agua como agente de transporte. Debido a su semejanza con el método de CSS daremos a continuación una breve descripción de la técnica de transporte de vapor químico por espacio cercano para el crecimiento de películas semiconductoras.

El método de CSVT ha sido exitosamente aplicado al crecimiento de cristales simples y capas epitaxiales de semiconductores de diferentes materiales [13], entre ellos tenemos al GaAs.

En general, el transporte toma lugar en la cámara de depósito, la cual esta formada por la fuente y el sustrato, y está aislada por un tubo de cuarzo. La película se deposita en el sustrato a un gradiente de temperatura entre fuente-sustrato controlado por lámparas de cuarzo. Al utilizar el método de espacio cercano, la fuente y el sustrato son separados solamente por algunos milímetros. El espacio cercano de la fuente y el sustrato presenta varias ventajas, una de ellas es que facilita el transporte directo de cada componente del material a través del espacio fuente-sustrato. Esto es especialmente ventajoso para componentes de elementos con diferentes características físicas. Si el espacio entre la fuente - sustrato se aproxima a 1/10 entonces las condiciones de transporte químico entre ellos es mas independiente de las condiciones que en otra parte del sistema. Este es el caso de un agente de transporte tal como el oxígeno que no se

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

consume en el transporte del material y sin embargo se encuentra disponible entre la fuente y el substrato para su continuo uso. El uso continuo del gas utilizado como agente transporte significa que las condiciones de deposición no están afectadas por las dimensiones de la fuente y substrato [14]. El espacio cercano entre la fuente y substrato también significa transporte directo del material a través del espacio, el cual es muy pequeño. Finalmente, esta técnica puede proporcionar compactibilidad y simplicidad de operación.

La figura 2.1, muestra el sistema para la deposición de semiconductores utilizando el concepto de espacio cercano.

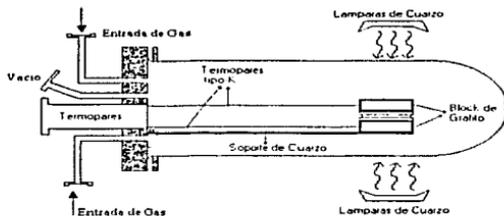


Fig. 2.1 Diagrama del sistema de depósito de semiconductores utilizando el concepto de espacio cercano.

La técnica de transporte de vapor químico por espacio cercano operaba a presión atmosférica y utilizaba vapor de agua como medio de transporte. Para el caso de la técnica de CSS el transporte se lleva a cabo utilizando H, He, Ar, N<sub>2</sub>, o combinaciones de algunas de estas atmósferas. Como fuente y substrato se utilizan bloques de grafito, estas se separan por pequeños círculos de cuarzo de 0.05 a 1.0 cm de espesor. El monitoreo de la temperatura se lleva a cabo por termopares tipo K insertados a cada bloque de grafito. El calentamiento se realiza completamente fuera del tubo de cuarzo, utilizando radiación infrarroja proveniente de lamparas de cuarzo. El gradiente de temperatura entre la fuente y substrato oscila de entre 20 y 160 °C. El depósito se realiza de manera exitosa si

TRABAJA CON  
FALLA DE ORIGEN

el bloque de grafito que se utiliza como fuente se encuentra a una temperatura más elevada que la del sustrato.

### 2.1.1 CdTe por CSS.

Películas delgadas policristalinas de CdTe son depositadas sobre sustratos de vidrio, acero inoxidable, molibdeno y grafito por la técnica de sublimación por espacio cercano a través de la combinación directa de cadmio y telurio en atmósfera de hidrogeno, helio, oxígeno o nitrógeno. La combinación directa de vapores de cadmio y telurio sobre la superficie del sustrato, la cual se encuentra a altas temperaturas, es una técnica conveniente para el depósito de películas de CdTe. La velocidad de depósito del CdTe es determinado por el grado de sobresaturación del Cd y Te en la superficie del sustrato. La reacción de composición, así como la temperatura del sustrato son parámetros importantes que determinan la velocidad de depósito del CdTe. Algunos autores reportan que la resistividad eléctrica de las películas de CdTe es función de la reacción de composición. Las películas depositadas por este método son de tipo p si la relación molar Te/Cd es mayor que 1, y es tipo n si la relación molar es menor a 1 [15].

El proceso de crecimiento de CdTe se estudia investigando 4 parámetros principalmente.

- El tipo de atmósfera.
- La presión de la atmósfera.
- La separación entre la fuente y el sustrato, y
- La temperatura de la fuente y sustrato.

Las condiciones a las cuales generalmente se depositan las películas son [16].

- Temperatura del sustrato y fuente oscilan de 400 a 650 °C.
- Atmósfera helio (He) o He/O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, Ar.
- Presión en el reactor de 132.034-6.601 P.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- Separación fuente–substrato de 0.6-5 mm.

## 2.2 Reacción química.

El depósito de CdTe por CSS se desarrolla a partir de tres procesos:

- Generación elemental de vapor.
- Transporte de Vapor.
- Condensación y reacción para formar CdTe.

Mediante espectroscopia de masas se tiene que para elementos del grupo 2B (Me)-6B(X) la descomposición en vaporización se da a partir de [17]:



Para el caso del CdTe la reacción a la cual se da el proceso de sublimación es la siguiente [18]:



La presión del vapor en un sólido de CdTe en un ambiente químicamente inerte depende solamente de la temperatura y es descrita por la ecuación de Antoine [18]:

$$\text{Log} [P_{sat}] = 6.823 - \frac{10000}{T} \quad (2.3)$$

donde  $T$ , es la temperatura en  $K$  y  $P_{sat}$  es la presión de saturación expresada en atmósfera.

En esta técnica, CSS, los vapores de  $Cd$  y  $Te_2$  son transportados a un substrato que se mantiene a una temperatura más baja que la fuente. A la temperatura del substrato, la fuente de gas esta sobresaturado causando vapores de  $Cd$  y  $Te_2$  para reaccionar y formar el CdTe. El grado de sobresaturación y la velocidad del material entregado a la superficie del substrato determina la velocidad de depósito. La fig. 2.2, describe los posibles mecanismos de reacción que pueden ocurrir en el crecimiento de películas semiconductoras de CdTe. En la

practica, para sustratos a 500 °C y velocidades de deposición de 5  $\mu$ /min las películas depositadas son de una sola fase de CdTe.



Fig. 2.2. Posible mecanismo de reacción que se presenta en el depósito de CdTe.

### 2.3 Análisis Térmico.

Uno de los análisis importantes que se debe realizar al sistema de CSS es el térmico, esto fue hecho en los años 80's por Thomas C. Anthony [19] y colaboradores. Este análisis fué realizado para obtener valores más precisos de la temperatura de la fuente y sustrato. Esto es debido a que la temperatura de la superficie de la fuente y sustrato puede diferir significativamente de la temperatura medida por los termopares. Recordemos que los termopares tienen la función de medir la temperatura de los bloques de grafito. La fuente de CdTe (granos de CdTe) se coloca encima del bloque de grafito utilizado como fuente y el sustrato (vidrio conductor, acero inoxidable, molibdeno, etc) se sujeta por el bloque de grafito que cumple la función de sustrato. Por lo cual entre el bloque de grafito y la fuente o sustrato existe una diferencia significativa.

Para realizar este análisis se consideran los siguientes puntos:

- Transferencia de calor Conductiva.
- Transferencia de calor Convectiva (natural o forzada).
- Transferencia de calor Radiativa.

La convección forzada se debe al flujo lateral de la atmósfera del gas ambiente a través de la fuente y sustrato. Esta puede ser aproximada como un flujo laminar entre dos placas planas.

La velocidad de transferencia de calor,  $Q$ , entre cada placa esta dada por [19]:

$$Q = C_{av}(T_s - T_g) \frac{W}{m^2} \quad (2.4)$$

donde  $T_s$  es la temperatura de la superficie de la placa en °C,  $T_g$  es la temperatura del gas que pasa entre las dos placas y  $C_{av}$  es el coeficiente promedio de transferencia de calor y se calcula a partir de la dinámica de fluidos, teniéndose:

$$C_{av} = 0.662 \left( \frac{k}{L} \right) (\text{Re}_L)^{1/2} (\text{Pr})^{1/3} \frac{W}{m^2 K} \quad (2.5)$$

donde  $\text{Re}_L$  es el número de Reynolds dado por:

$$\text{Re}_L = \frac{\rho V_\infty L}{\mu} \quad (2.6)$$

y  $\text{Pr}$ , es el número de Prandtl, dado por:

$$\text{Pr} = \frac{\mu C_p}{\kappa} \quad (2.7)$$

Ambos números, son dos constantes adimensionales comúnmente encontrados en problemas de flujo de fluidos.

En estas expresiones  $L$ , es la longitud de la placa;  $V_\infty$  es la velocidad del gas entre las dos placas;  $\kappa$ ,  $\mu$ ,  $\rho$ , y  $C_p$  son la conductividad térmica, viscosidad, densidad, y calor específico del gas, respectivamente. Las unidades de cada uno están dados en  $W \times m^{-1} \times K^{-1}$ ,  $Kg \times m^{-1} \times s^{-1}$ ,  $Kg \times m^{-3}$  y  $J \times Kg^{-1} \times K^{-1}$ , respectivamente, todo expresado en el SI de unidades.

La transferencia de calor encontrada fué de  $550 \text{ W/m}^2$  [19]. Para este cálculo se asume una velocidad de flujo de gas de 30 cc/min, la cual es uniforme a través de todo el tubo de cuarzo. Además se considera una diferencia de temperatura de 400 °C entre el gas y la superficie, y  $H_2$  a 600 °C. Otros análisis revelaron que las velocidades de transferencia de calor son mayores a  $550 \text{ W/m}^2$ .

Para velocidades de flujo de 30 cc/min, la influencia de la convección forzada para las temperaturas en la superficie de las placas puede ser despreciada.

Cuando dos placas paralelas se calientan de tal manera que la placa de abajo está más caliente que la placa de arriba la convección natural puede ocurrir debido a una inversión de la densidad en el gas. La convección natural tiene un valor significativo con respecto a la conducción solamente cuando el número adimensional de Grashof:

$$Gr = \frac{g\beta\rho^2 h^3 \Delta T}{\mu^2}, \quad (2.8)$$

es más grande que 1700.

En la ecuación anterior  $\beta$  es el coeficiente de expansión térmico y  $g$  es la aceleración debido a la gravedad, ambos expresados en unidades del SI.

Así ambos componentes de la transferencia de calor por convección son despreciados y el gas que pasa entre la fuente y el sustrato se puede aproximar a un flujo inmóvil.

Las ecuaciones para la transferencia de calor por radiación y conducción son bien conocidas. La velocidad de transferencia de calor radiativo entre dos placas planas paralelas a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , es [19]:

$$Q = \frac{\sigma F (T_1^4 - T_2^4)}{\left(\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1\right)} \left[\frac{W}{m^2}\right], \quad (2.9)$$

donde  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  son las emisividades de la placa,  $\sigma$  es la constante de Stephan-Boltzmann y  $F$  es el factor geométrico que está cerca de la unidad para el caso que se está considerando.

En una dimensión la transferencia de calor conductiva se describe por la ley de conducción de calor de Fourier [19]:

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dx} \left[\frac{W}{m^2}\right]. \quad (2.10)$$

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Bajo condiciones típicas de crecimiento de  $T_{so}= 640\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sub}= 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y  $h= 1\text{ mm}$  en atmósfera  $\text{H}_2$ , los flujos de calor radiativo y conductivo son <sup>(17)</sup>  $5.8 \times 10^3$  y  $2.3 \times 10^4\text{ W/m}^2$ , respectivamente.

Un circuito térmico equivalente de la transferencia de calor conductiva y radiativa es presentado en la figura 2.3. La pérdida de temperatura entre el bloque de grafito y substrato o fuente de CdTe determinada por Anthony <sup>(17)</sup> y colaboradores fue de  $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El resultado anterior se puede calcular conociendo las conductividades térmicas como función de la temperatura del grafito, CdTe, gas ambiente y el tipo de substrato.

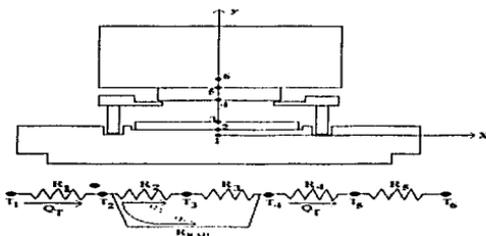


Fig.2.3. Circuito térmico equivalente utilizado para el análisis térmico en una dimensión.

#### 2.4 Proceso de transporte del CdTe.

Los posibles limitantes para el transporte de CdTe de la fuente al substrato son:

- La convección natural.
- Difusión.
- Cinética de evaporación.
- Cinética de condensación o cinética de reacción.
- CdTe.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Basados en el análisis teórico de las propiedades térmicas del sistema, el gas entre la fuente y el sustrato puede ser considerado como un flujo inmóvil, eliminando con ello la convección natural como un posible mecanismo limitante para el transporte de CdTe.

Para el crecimiento de películas en un ambiente inerte tal como He y Ar, el proceso de transportes es simplificado a procesos involucrando evaporación de la fuente, difusión a través del espacio del gas y condensación en el sustrato. La máxima energía libre de Gibbs disponible para llevar a cabo este proceso es la diferencia entre la energía libre del CdTe (s) de la temperatura en la fuente,  $T_{so}$ , y la temperatura del sustrato,  $T_{sub}$ . Esta energía debe ser dividida entre estos tres procesos tal que las velocidades de evaporación, difusión y condensación sean iguales (en el caso que la eficiencia de transporte sea de 100%).

En el caso del equilibrio solido-vapor entre la fuente y el sustrato, la energía total,  $\Delta G$ , disponible para el proceso de difusión, es equivalente a la  $\Delta G$  requerida para los procesos de evaporación y condensación, estos dos procesos son relativamente pequeños a la  $\Delta G$  total.

El equilibrio entre la fuente y sustrato se describe por la reacción [19]:



en el cual la energía libre de Gibbs esta dado por [19]:

$\Delta G_{CdTe} = +68.64 - 44.94 \times 10^{-3} T$  kcal/mol produciendo las constantes de equilibrio entre la fuente y sustrato:

$$K(0) = P_{Cd}(0)P_{Te_2}^{1/2}(0) = \exp\left[\frac{-\Delta G_{CdTe}(T_{so})}{RT_{so}}\right] \quad (2.12)$$

$$K(h) = P_{Cd}(h)P_{Te_2}^{1/2}(0) = \exp\left[\frac{-\Delta G_{CdTe}(T_{sub})}{RT_{sub}}\right]. \quad (2.13)$$

Las posibles causas que pueden modificar las variables limitantes del proceso de transporte son la separación que existe entre la fuente y el sustrato, así como la temperatura de la fuente en la cámara de depósito, entre otros.

La influencia del espacio entre fuente-sustrato en la velocidad de crecimiento de las películas en diferente tipo de atmósfera ha sido estudiado por diferentes autores. Unos de los primeros reportes fue hecho por Anthony [19] y colaboradores, el cual encontró que al disminuir la separación entre la fuente y sustrato aumenta la velocidad de depósito, obteniendo valores 5 y 18  $\mu\text{m/hr}$  a una separación de 1mm, en atmósfera de argón y helio, respectivamente. A 2 mm de separación las películas crecen a 2 y 8.5  $\mu\text{m/hr}$ , en Ar y He, respectivamente. Cuando la separación fuente-sustrato es grande (~3-5 mm), la velocidad de crecimiento en atmósfera Helio es aproximadamente tres veces más que en Ar, esto es debido a que el peso molecular y el diámetro del helio es mas pequeño que el del Ar.

Anthony [19] y colaboradores, encontraron que el hidrógeno no es un agente de transporte efectivo para el CdTe. El resultado anterior se concluyó después de observar que en atmósferas de  $\text{H}_2$  se incrementa la pérdida de Cd y Te vía difusión lateral en la cámara de depósito. Esto es debido a que la presencia de  $\text{H}_2$  reduce la sobresaturación de  $\text{Te}_2$  adyacente al sustrato a través de la formación de  $\text{H}_2\text{Te}_2$ . En una atmósfera inerte, el estado estacionario de sobresaturación del  $\text{Te}_2$  es mantenida a un nivel tal que la velocidad de Te (el cual es proporcional a la sobresaturación) sea igual al flujo difusivo de  $\text{Te}_2$  de la fuente, tomando virtualmente que cada átomo de Te que sale de la fuente es asociado al sustrato. En atmósfera de  $\text{H}_2$ , adicionalmente se forma  $\text{H}_2\text{Te}_2$  lo cual permite la acumulación de la sobresaturación de  $\text{Te}_2$  en una atmósfera inerte, resultando una reducción en la velocidad de la unión de Te.

El efecto de la temperatura en la velocidad de depósito fué estudiado por K.W. Michell [20] y colaboradores, el cual utilizó la relación siguiente para la velocidad de crecimiento, R, en función de la temperatura ( en atmósfera de helio):

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$$R(\mu / \text{min}) = R_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (2.14)$$

donde:

$$R_0 = 1.98 \times 10^{14} \mu/\text{min a } 132.034 \text{ P } (1.316 \times 10^{-3} \text{ atm})$$

$$= 8.42 \times 10^8 \mu/\text{min a } 101.33 \times 10^3 \text{ P } (1.0 \text{ atm})$$

$$\Delta E = 244.385 \times 10^3 \text{ J/mol } (2.53 \text{ eV}) \text{ a } 132.034 \text{ P } (1.316 \times 10^{-3} \text{ atm})$$

$$\Delta E = 176.528 \times 10^3 \text{ J/mol } (1.82 \text{ eV}) \text{ a } 101.33 \times 10^3 \text{ P } (1.0 \text{ atm})$$

aquí  $\Delta E$  es la energía de activación.

La ecuación anterior nos indica que conforme va aumentando la temperatura va creciendo la velocidad de depósito llegando a alcanzar 0.15 y 10  $\mu/\text{min}$  a 700 °C en atmósfera de  $\text{H}_2$  a  $101.33 \times 10^3 \text{ P}$  y  $132.034 \text{ P}$ , respectivamente.

El cálculo de la energía de activación, así como algunas constantes termodinámicas fue propuesto por F. Bailly [21] y colaboradores. Este autor propuso un método simple para la determinación de las constantes termodinámicas de la reacción de transporte en un sistema de configuración de depósito de espacios cercanos, cuando se desconoce la reacción de las especies. Las variables que se determinaron fueron la variación de la entalpía, la energía de activación de condensación y sublimación. De manera general se considera que la reacción puede ser descrita por la ecuación siguiente:

$$Q_{\text{sublimación}} = \Delta H_{\text{eq}} + Q_{\text{condensación}}, \quad (2.15)$$

donde

$$\Delta H_{\text{eq}} = 92.094 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{y} \quad Q_{\text{cond}} = 38.512 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{entonces, } Q_{\text{subl}} = 130.606 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Los datos que se utilizaron para realizar este cálculo son, temperatura de la fuente de 600 °C, la temperatura del sustrato a la cual se obtuvo la máxima velocidad de depósito fué de 500 °C y a una velocidad máxima de depósito de 6000  $\text{Å}/\text{min}$ .

## 2.5. Técnica experimental.

En la figura 2.4 se presenta un esquema general de la instalación construida para el depósito de CdTe por la técnica de CSS. Esta instalación cuenta con una cámara de depósito formada por dos bloques de grafito de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ , los cuales están separados 2.0 mm por semicírculos de cuarzo. Los bloques de grafito se sostienen por una barra de cuarzo de 21 cm de largo y 4 cm de ancho, para evitar cualquier movimiento de los bloques la barra cuenta con dos postes de cuarzo de 1.5 cm, colocados de tal forma que sea posible el movimiento vertical de los bloques de grafito, fuente de CdTe y sustrato. La cámara de depósito fue aislada por medio de un tubo de cuarzo de 60 mm de diámetro y 24 cm de largo. El tubo de cuarzo fue sellado con una tapa de acero inoxidable. La tapa de acero cuenta con 4 entradas para los termopares, el sistema de vacío y los diferentes gases utilizados. Para evitar que el acero inoxidable alcance temperaturas altas, y pueda proporcionar impurezas al sistema, fue necesario implementar un sistema de enfriamiento. El sistema de enfriamiento consiste en un ducto que se localiza en la parte interna del sello de la tapa que permite circular agua y así evitar el calentamiento. Todo el dispositivo es sostenido por rieles de acero inoxidable que permiten el libre movimiento del tubo de cuarzo, así como de la cámara de depósito. Esta instalación también sostiene a las lámparas de cuarzo, que son utilizadas para proporcionar la temperatura de cada uno de los bloques de grafito. En la figura 2.5, se muestra el ensamble utilizado en la cámara de depósito.

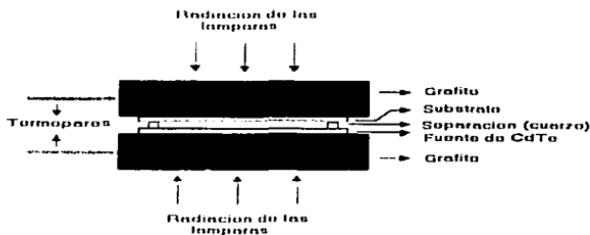


Fig. 2.5. Cámara de depósito del sistema de CSS.

El depósito de películas de CdTe se llevó a cabo en una atmósfera de nitrógeno. La presión que se requiere en el depósito se regula por una bomba de vacío y un medidor de presión. La presión que se utilizó en el depósito de películas de CdTe fué de 1 milibar en atmósfera de nitrógeno.

Las películas se depositaron sobre sustratos de acero inoxidable y molibdeno de  $20 \times 30 \text{ mm}^2$ . La limpieza de los sustratos es importante en cada depósito, por lo que fue necesario someterlos a los siguientes pasos:

1. Lavado con detergente, posteriormente enjuagar con suficiente agua.
2. Sumergir de 3 a 4 minutos en alcohol y ácido sulfúrico. En ambos casos se enjuago con agua destilada.
3. Finalmente se enjuago con agua desionizada.

La importancia de limpiar muy bien los sustratos radica en que cualquier impureza adicional puede producir cambios drásticos en las propiedades de las películas.

El bloque de grafito utilizado como fuente fué irradiado con 4 lámparas de cuarzo de 500 W. Para controlar la temperatura se utilizó un variador de voltaje de 0-120 V y 20 A. La radiación que se utilizó en el sustrato fueron 3 lámparas de cuarzo. En este caso la temperatura fué regulada por medio de un variador de voltaje de 0-120 V y 10 A. En ambos casos la temperatura se estabilizó a los 300 segundos después de iniciado el depósito, esto se puede ver en la figura 2.6.

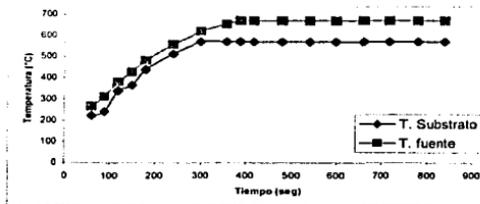


Fig. 2.6. Estabilización de la temperatura de la fuente y sustrato con el tiempo.

El primer paso que se llevó a cabo en el crecimiento de películas delgadas de CdTe, depositado sobre acero inoxidable, fué determinar la temperatura óptima en la cual se obtienen mejores propiedades estructurales, morfológicas así como una buena composición química. Para ello fué necesario variar la temperatura de la fuente y sustrato en una escala de 610 a 670 °C y 510 a 570 °C, respectivamente. En la tabla 2.1 se muestra las diferentes temperaturas de fuente y sustratos utilizadas.

Tabla 2.1. Temperaturas de fuente y sustratos utilizados en los depósitos de CdTe.

Temperatura Fuente (°C)	Temperatura del sustrato (°C)			
	510	530	550	570
610	x	x	x	x
630	x	x	x	x
650	x	x	x	x
670	x	x	x	x

Las pruebas anteriores nos proporcionan un rango de temperatura de fuente y sustrato óptimo para el depósito de películas delgadas de CdTe. El siguiente paso fue el depósito de películas, en el rango de temperatura encontrado, sobre sustratos de molibdeno.

Lo anterior se llevó a cabo para determinar la influencia del sustrato en las propiedades físicas de las películas. Una diferencia y la más importante entre el sustrato de acero inoxidable y el molibdeno es el coeficiente de expansión térmica. El coeficiente de expansión térmica del molibdeno y acero inoxidable es de  $5.0 \times 10^{-5}/K$  y  $15.9 \times 10^{-5}/K$ , respectivamente. El coeficiente de expansión térmica del CdTe es de  $4.8 \times 10^{-5}/K$ , este valor es similar al coeficiente de expansión térmica del molibdeno.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Como último paso se procedió al depósito de películas variando el tiempo de depósito, con esto podríamos establecer la influencia del tiempo en el tamaño de grano así como en el espesor de las muestras.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Capítulo III

### Técnicas de caracterización

#### 3.1 Caracterización estructural.

La primera caracterización que se realizó a las películas depositadas fue la estructural, para ello se utilizó la difracción de rayos X.

La difracción de Rayos X es una de las técnicas más utilizadas para el estudio de los sólidos y en particular de los semiconductores. Esta técnica permite el estudio estructural de muestras monocristalinas y policristalinas.

El experimento clásico de difracción se esquematiza en la figura 3.1. En ella se muestra un haz de rayos X que incide sobre un sólido cristalino y el conjunto de haces difractados que se obtiene producto de esta interacción. La intensidad y la disposición espacial de estos haces difractados está directamente relacionada con la distribución de los átomos en la estructura regular del cristal de difracción.

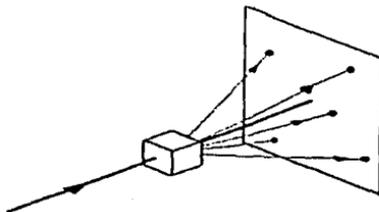


Fig. 3.1. Esquema del experimento clásico de difracción.

El proceso de difracción de rayos X es una técnica que nos indica el arreglo cristalino de una película semiconductor policristalina. Esta técnica incluye la investigación del arreglo de átomos y moléculas en varias fases y en estructuras submicroscópicas las cuales son ensambles de moléculas. Unos ejemplos de ellos son las investigaciones de las estructuras de líquidos, las orientaciones

preferenciales de moléculas de polímeros en fibras y películas delgadas de materiales. En biología se utiliza para determinar los arreglos de moléculas en diversos y complicados sistemas tales como virus y diminutas membranas.

En nuestro caso, utilizaremos la difracción de rayos X enfocada al área de materiales, centrada en el análisis de materiales cristalinos que producen difracción. Un cristal está formado por una distribución regular de átomos y sobre la red cristalina formada por estos, cualquier onda electromagnética incidente podrá ser dispersado, creando una interferencia constructiva o destructiva dependiendo de la dirección en la que incida esta onda. Los átomos de un cristal forman familias de planos paralelos y la separación entre cada uno de ellos tiene un valor característico.

Con los espectros de difracción de rayos X es posible hacer dos tipos de análisis: el cualitativo y el cuantitativo. El primero permite establecer qué elementos están presentes en la muestra, éste se lleva a cabo midiendo la longitud de onda (o energía) de cada rayo X característico emitido. El análisis cuantitativo, permite establecer la cantidad del elemento que está presente en la muestra, y se lleva a cabo midiendo la intensidad de los rayos X de cualquier tipo que se emiten por segundo.

El principio de operación de la difracción de rayos X está regida por la ley de Bragg [22]:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (3.1)$$

La ecuación anterior predice los máximos de difracción de un haz de rayos X monocromático que incide sobre una muestra cristalina y que origina una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependen de la estructura reticular y la composición química del cristal [23].

Los rayos X que se utilizan en la técnica de difracción, pueden ser producidos fácilmente al permitir que electrones de alta energía choquen contra un ánodo metálico que constituye el blanco. Los rayos X producidos de esta forma poseen

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

líneas espectrales características del material utilizado como blanco <sup>(22)</sup>. Estas líneas se originan debido al paso de electrones de capas internas del átomo a estados de mayor energía, pero que la regresará a su estado base emitiendo rayos X, liberando de esa forma la energía excedente.

Un potencial eléctrico (V) entre el cátodo y el ánodo de un tubo de rayos X, permite que los electrones adquieran una energía  $V_e$  al llegar al ánodo, siendo  $e$  la magnitud de la carga electrónica. La energía de rayos X es aquella cuando  $h\nu$  es igual a  $V_e$  [8], o sea:

$$V_e = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.2)$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  J-s) y  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s). La magnitud de onda más corta de los rayos que se puede producir es:

$$\lambda = \frac{hc}{V_e} \quad (3.3)$$

### 3.1.1 Parámetro de red.

Este cálculo se puede llevar a acabo a partir de los resultados de difracción de rayos X y tomado en cuenta que las muestras de CdTe presentan una fase cúbica tipo zinc blenda. Para un sistema cúbico el parámetro de red esta dado por:

$$a_{(hkl)} = (d_{(hkl)}) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.4)$$

En este caso  $a_{(hkl)}$ , es el parámetro de red del plano (hkl);  $d_{(hkl)}$ , es la distancia interplanar del plano (hkl) (proporcionado por los análisis de rayos X) y (hkl) son las direcciones de los diferentes planos que se presentan en las muestras.

De la ecuación (3.4) podemos observar que para cada plano (hkl) obtenemos un valor del parámetro de red. Un método para el refinamiento del parámetro de red es el de Nelson-Taylor [24,25].

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El método consiste en obtener un parámetro de refinación,  $f(\theta)$ , en cada ángulo ( $\theta$ ) donde aparezca uno de los planos. El parámetro de refinación está dado por:

$$f(\theta) = \frac{\cos^2(\theta)}{\sin(\theta)} + \frac{\cos^2(\theta)}{\theta} \quad (3.5)$$

El parámetro de red refinado se obtiene al graficar  $a_{(hkl)}$  en función de  $f(\theta)$ . De esta gráfica podemos obtener la ecuación de recta dado de la siguiente forma:

$$a_{(hkl)}(f(\theta)) = mf(\theta) + a_{ref} \quad (3.6)$$

donde  $a_{Ref}$  es el parámetro de red refinado y  $m$  la pendiente de la recta.

### 3.1.2. Esfuerzo y deformación.

Películas depositadas sobre sustratos de vidrio, acero inoxidable, molibdeno, etc., presentan esfuerzo o tensión, esto se presenta entre la película depositada y el sustrato.

La tensión surge en las películas durante el depósito de las mismas o en los diferentes tipos de tratamientos (térmicos y químicos). El esfuerzo afecta a las propiedades mecánicas de la película, la estabilidad de la microestructura, la adhesión entre la película y el sustrato, así como las propiedades optoelectrónicas. Para determinar la tensión es necesario primero el cálculo de la deformación,  $\epsilon$ , de la película, lo cual está dado por la ecuación siguiente [26]:

$$\epsilon = \left( \frac{d - d_0}{d_0} \right) = \left( \frac{a - a_0}{a_0} \right) \quad (3.7)$$

donde  $d$ , es la distancia interplanar;  $d_0$ , es la distancia interplanar de la película libre de esfuerzo;  $a$ , es la constante de red (calculado en la parte (3.1.1) y  $a_0$ , es la constante de red de la película libre de esfuerzo.

Tomando en cuenta los valores obtenidos de la deformación es posible calcular el esfuerzo,  $\sigma$ , mediante la relación siguiente [26]:

$$\epsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = \sigma \left( \frac{2s_{11} + 4s_{12} + s_{44}}{3} + \frac{s_{44}}{2} \sin^2 \psi \right), \quad (3.8)$$

donde  $\psi=0$ ,  $S_{11}= 4.27 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn,  $S_{12} = -1.73 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn y  $S_{44} = 5 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn [27], son las constantes elásticas del CdTe.

### 3.1.3. Banda prohibida de energía.

Para la estructura tipo zinc-blenda del CdTe la banda prohibida de energía,  $E_g$ , es influido por el esfuerzo paralelo en la dirección  $\langle 111 \rangle$ , esta dependencia en primer orden de aproximación se muestra en la siguiente ecuación [28]:

$$E_g^{(111)}(\sigma) = E_g(0) + \delta E_H - \frac{1}{2} \delta E_{(111)}, \quad (3.9)$$

donde

$$\delta E_H = \alpha (s_{11} + 2s_{12}) \sigma \quad (3.10)$$

$$\delta E_{(111)} = \frac{\gamma s_{44}}{3} \sigma \quad (3.11)$$

Aquí  $\alpha = -3.4$  eV y  $\gamma = -4.8$  eV, es la deformación potencial para el CdTe [29];  $S_{11} = 4.27 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn,  $S_{12} = -1.73 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/dyn, son las constantes elásticas del CdTe y  $\sigma$  es el esfuerzo de la película.

Combinando las ecuaciones (3.9), (3.10) y (3.11) se puede calcular la variación de la brecha de energía  $\Delta E_g$  debido a la tensión residual de las muestras analizadas.

$$\Delta E_g = E_g(\sigma) - E_g(0), \quad (3.12)$$

donde  $E_g(0)$ , es el valor de la banda prohibida de energía a 0 K. El valor del  $E_g$  a 0 K es 1.6 eV [7].

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.1.4. Orientación preferencial y coeficiente de textura.

Los estudios de estructura cristalina y orientación preferencial de las películas de CdTe depositadas por CSS son investigados a partir de los análisis de difracción de rayos X.

El coeficiente de textura, TC, de una película policristalina en la dirección del plano (hkl) puede ser descrita utilizando la expresión siguiente [30]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl) / I_0(hkl)}{(\frac{1}{N}) \sum_n I(hkl) / I_0(hkl)}, \quad (3.13)$$

donde I, es la intensidad de la muestra en la dirección (hkl); I<sub>0</sub>, es la intensidad estándar correspondiente a la película libre de tensión y N, es el número de planos que se analizan. La ecuación (3.13) muestra la orientación preferencial de cada plano. Si el valor TC(hkl) es menor que la unidad indica que la orientación preferencial es distinta al plano (hkl). Para planos (hkl) con valores de TC(hkl) mayores que la unidad indica que existe orientación preferencial en esa dirección. En el caso de que TC(hkl)=N, establece que todos los granos están orientados en la dirección (hkl), normal al sustrato.

Una forma precisa de calcular la orientación preferencial de las películas es calculando la desviación estándar de los valores de TC para cada plano de difracción. La desviación estándar,  $\sigma$ , de los valores de TC es descrita por la ecuación siguiente [31]:

$$\sigma = \left[ \frac{1}{N} \sum_n (TC(hkl))^2 - 1 \right]^{1/2}. \quad (3.14)$$

### 3.2 Caracterización Morfológica.

Para realizar la caracterización morfológica superficial se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM, siglas en inglés). El microscopio electrónico de barrido, es una herramienta importante para conocer la morfología de las

películas depositadas; se puede estimar también la influencia del sustrato en el crecimiento de las películas.

El principio de operación de un microscopio electrónico de barrido está relacionado con la densidad de electrones que se producen en un filamento, mediante emisión termoiónica y que son concentrados en forma de haz en un objetivo controlado por inductores, impactándose sobre la superficie de la muestra que se está analizando. El haz de electrones puede ser capaz de tener energías desde cientos de electron volt (eV) hasta los 35 KeV. Los electrones se proyectan sobre la superficie de la película perdiendo velocidad y por consiguiente energía, la cual es transferida ya sea a la red cristalina del material o hacia un detector de rayos X, donde se registran todas las dispersiones aleatorias. Estas dispersiones son proporcionadas a la superficie del material, obteniendo lo que se conoce como una micrografía por SEM.

### **3.3 Caracterización Química.**

Para conocer la composición química de una película delgada semiconductor, tanto cualitativa como cuantitativa, existe una diversidad de métodos; por ejemplo la calorimetría, la polarografía, la fluorescencia de rayos X y microanálisis de prueba electrónica o EPMA (siglas en inglés). Esta última es una de las pruebas más precisas para conocer la composición de una película delgada semiconductor.

El EPMA es una de las técnicas que ha sido muy utilizada y aplicada exitosamente a las películas delgadas. Su principio de funcionamiento consiste básicamente en exponer la película a la presencia de un rayo electrónico de alta energía que se proyecta contra la película, provocando la emisión de rayos X característicos de los elementos químicos que se encuentran en el material. Los detectores y espectrómetros dispuestos en el equipo, permiten la identificación de cada uno de ellos, así como la concentración relativa. Todos los elementos que existen en la naturaleza y que posean un número atómico superior a 5 se pueden

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

identificar. También es posible determinar por EPMA, concentraciones de impurezas que se encuentren en el material del orden de 0.1 %. La única desventaja importante que presenta este sistema es que al igual que los demás métodos cuantitativos que existen, requieren un patrón estándar.

### **3.4 Espectroscopia Electrónica Auger.**

La espectroscopia electrónica Auger es la técnica más ampliamente usada para estudios de la composición de la superficie en sólido. Permite detectar todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio, con una sensibilidad hasta 0.1 por ciento de monocapa atómica y es posible cuantificar la concentración relativa de elementos presentes con un error (que depende de varios factores) típico del 20%. Como fuente de excitación se usa un haz de electrones, aunque también se pueden usar iones o rayos X, con energía entre 1000 y 5000 eV y la medición se hace a través de la colección y análisis por energía de los electrones que surgen de la muestra como resultado de dicha excitación. Entre los electrones colectados, están los que provienen de la transición atómica Auger, la cual ocurre a ciertas energías características para cada elemento. El proceso Auger requiere que se ionice el nivel interno de un átomo, después de lo cual otro electrón de un nivel superior (menos ligado) puede desexcitar al átomo y entregar la diferencia de energía a un tercer electrón, que es llamado electrón Auger, y que puede ser expulsado al vacío sin pérdida de energía. Los electrones que provienen de las transiciones Auger se realzan del resto de los electrones mediante la derivada del espectro; para cuantificarlos se comparan las amplitudes correspondientes a los diferentes elementos y se consideran las sensibilidades relativas tomadas de materias patrones. Se pueden obtener también perfiles de concentración como función de la profundidad bombardeando la superficie simultáneamente con un haz iónico, generalmente se utiliza el  $Ar^+$ , con energía entre 500 y 2000 eV, lo cual remueve de una manera secuencial el material de la superficie y permite ir analizando la nueva superficie.

### 3.5 Conductividad.

La conductividad de la película fué determinada por medio de una caracterización electroquímica. La caracterización electroquímica a la cual fueron sometidas las muestras de CdTe fue la de fotorrespuesta. Esta se llevó a cabo en una solución de ácido sulfúrico 0.5M. La fuente de iluminación utilizada fué un láser de Helio-Neon de 20 mW. El área de iluminación de las muestras fué de 0.25 cm<sup>2</sup>. El equipo de medición de fotorrespuesta consta de una celda electroquímica que contiene la solución y dentro del cual están inmersos los electrodos, los cuales a la vez están conectados a un potencióstato, este al mismo tiempo está conectado a la PC y proporciona la curva fotocorriente-potencial que se obtiene. La celda está dentro de una caja negra, con el fin de aislar las muestras de la luz exterior, esta caja tiene un orificio que enfoca la fuente láser, a la salida de este orificio se encuentra un chopper, que se utiliza para realizar las mediciones alternas de luz-oscuridad. Para determinar la conductividad de un material semiconductor es necesario observar la curva fotocorriente-voltaje que se obtiene, ya que las características de un material semiconductor tipo n, es incrementar la fotocorriente anódica en la dirección del potencial anódico. Y la característica de un material semiconductor tipo p, es incrementar la fotocorriente catódica en la dirección de potencial catódico [32].

### 3.6 Capacitancia -voltaje (C-V).

La técnica de capacitancia-voltaje se basa en el hecho de que el ancho de la región de carga espacial en una unión semiconductor polarizada inversamente, depende del voltaje aplicado a la misma. El ancho de la región de carga espacial se evalúa a partir de la ecuación de Poisson [7]:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (3.15)$$

Con las condiciones de frontera ( $x = 0$  en el borde de la zona de carga espacial,  $W$  el ancho de dicha zona):

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$$\rho(x) = qN \quad 0 < x < W \quad (3.16)$$

$$\rho(x) = 0 \quad x > W \quad (3.17)$$

$$\frac{dV'}{dx} = 0 \quad x > W, \quad (3.18)$$

de aquí:

$$E = \frac{qN}{\epsilon} (W - x) \quad (3.19)$$

$$V' = \frac{qN}{\epsilon} \left( dx - \frac{1}{2} x^2 \right) \quad (3.20)$$

$$E_{MAX} (x = 0) = \frac{qN}{\epsilon} W \quad (3.21)$$

El área bajo la curva de E(x) nos da la variación total de V, de donde se obtiene:

$$V_0 = \frac{1}{2} W E_{MAX}, \text{ que es conocido como el voltaje de difusión.}$$

Sustituyendo  $E_{MAX}$  en  $V_0$ :

$$W = \left( \frac{2\epsilon}{qN} V_0 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.22)$$

Si se polariza la unión inversamente:  $V_0 \rightarrow V_0 - V$ , donde V es el voltaje aplicado. Por lo que:

$$W = \left( \frac{2\epsilon}{qN} (V_0 - V) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.23)$$

donde N es la concentración de impurezas ionizadas ( $N = N_A$  ó  $N_D$  ó  $N = N_A - N_D$ );  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del semiconductor ( $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ ) y V es el voltaje aplicado.

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} \Rightarrow dE = \frac{\rho(x)}{\epsilon} dx = \frac{dQ}{\epsilon} \quad (3.24)$$

donde dQ, es la carga por unidad de área.

Además:

$$dV' = (dE)W = \frac{dQ}{\epsilon} W \quad (3.25)$$

y

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (3.26)$$

Por lo que se obtiene:

$$C = \frac{\epsilon}{4\pi} = \left[ \frac{qN\epsilon}{2(V_0 - V)} \right]^{\frac{1}{2}} \text{ ó } \frac{1}{C^2} = \frac{2}{qN\epsilon} (V_0 - V) \quad (3.27)$$

De esta expresión se tiene:

$$\frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV} = \frac{-2}{qN\epsilon} \quad (3.28)$$

Es decir que a partir de un gráfico de  $1/C^2$  en función de  $V$ , puede calcularse  $N$ . Utilizando la relación  $1/C^2-V$  se observa que la pendiente,  $m$ , de la recta que une los puntos está dado de la siguiente manera:

$$m = \frac{2}{q\epsilon, N} \quad (3.29)$$

De la ecuación anterior se obtiene que la concentración de portadores, dado por:

$$N = \frac{2}{q\epsilon, m} \quad (3.30)$$

Para la medición de la curva capacitancia-voltaje es necesario la implementación de dispositivos Schottky. En este tipo de dispositivos la unión entre el semiconductor y el metal es rectificante. Para lograr este contacto, conocido también como barrera de Schottky, deben tenerse en cuenta las funciones de trabajo del metal y del semiconductor: Para un semiconductor tipo-n, habrá rectificación si  $f_M > f_{sc}$ , donde  $f_M$  y  $f_{sc}$  representan las funciones de trabajo del metal y el semiconductor respectivamente. En el caso de un semiconductor tipo-p la condición de rectificación es contraria:  $f_M < f_{sc}$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Capítulo IV

## Análisis y discusión de resultados

### 4.1 Resultados de la caracterización estructural

El análisis de estos resultados se realizó con la ayuda del difractómetro de rayos X marca Rigaku utilizando una radiación  $\text{CuK}\alpha$  de 1.5456 Å. La figura 4.1 y 4.2, muestran los resultados de la difracción de rayos X que se obtuvieron de las películas depositadas sobre sustratos metálicos y molibdeno en una escala de temperatura de 550 a 570 °C y 650 a 570 °C para el sustrato y fuente, respectivamente. En la figura 4.3 se muestran los patrones de difracción de las películas de CdTe depositadas sobre acero inoxidable en diferente tiempo de depósito. El tiempo de depósito osciló de 2 a 8 minutos a temperatura de fuente y sustrato de 670 y 550 °C, respectivamente. Los espectros de difracción se obtuvieron variando 2 $\theta$  en el rango de 20-100 grados.

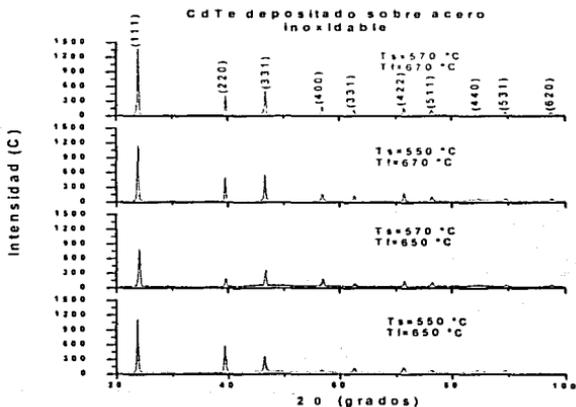


Fig.4.1 Patrones de difracción de RX para películas depositadas sobre acero inoxidable a  $T_f=650^\circ\text{C}$  y  $T_s=550, 570^\circ\text{C}$ , y  $T_f=670^\circ\text{C}$  y  $T_s=550, 570^\circ\text{C}$ .

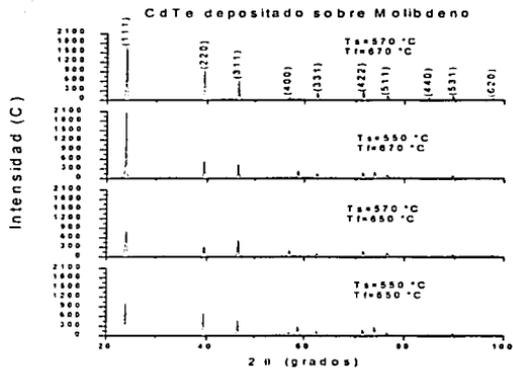


Fig.4.2 Patrones de difracción de RX para películas depositadas sobre substratos de molibdeno a  $T_f=650$  °C y  $T_s=550, 570$  °C, y  $T_f=670$  °C y  $T_s=550, 570$  °C.

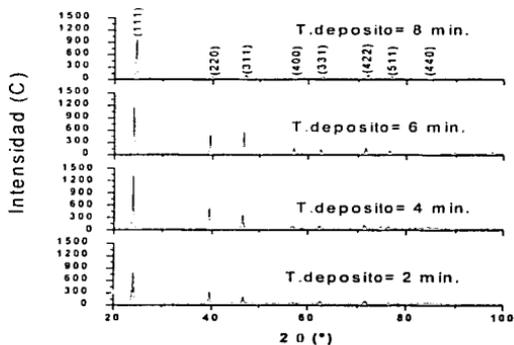


Fig.4.3 Patrones de difracción de RX de películas depositadas en un rango de tiempo de 2 a 8 minutos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Se puede observar de las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 que las películas de CdTe, poseen buena cristalinidad, con una mayor intensidad en la dirección del plano (111), este plano corresponde a la fase cúbica, tipo zinc blanda del CdTe. Otros planos de difracción del CdTe con menor intensidad se pueden identificar como el (220), (331), (400), (331), (422), (511), (440), (531) y (620), correspondiente a la misma fase.

#### 4.1.1. Cálculo del parámetro de red.

El parámetro de red,  $a_0$ , de las películas fueron calculadas a partir de las posiciones de los picos de los espectros de difracción de RX y utilizando el método de refinación desarrollado por Nelson y Taylor [24,25]. Este método como se explico en la parte (3.1.1) consiste en lo siguiente: los parámetros de red calculados de los diferentes picos se grafican en función de  $\cos^2\theta(\sin^{-1}\theta + \theta^{-1})$  y luego se realiza un ajuste lineal. La relación entre los parámetros de red y la función  $\cos^2\theta(\sin^{-1}\theta + \theta^{-1})$  es una relación lineal. El intercepto en  $\cos^2\theta(\sin^{-1}\theta + \theta^{-1})=0$ , dará la constante de red para las muestras analizadas. La figura 4.4 muestra la determinación del parámetro de red a partir de una película de CdTe depositado sobre a acero inoxidable a  $T_f = 670^\circ\text{C}$  y  $T_s = 570^\circ\text{C}$ . La variación del parámetro de red de las películas depositadas sobre sustratos metálicos a diferente temperatura de fuente (manteniendo fija la temperatura del sustrato) se muestra en la figura 4.5.

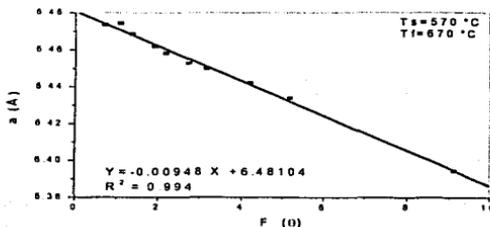


Fig. 4.4. Cálculo del parámetro de red de las películas depositadas por CSS a partir de método de Taylor-Nelson.

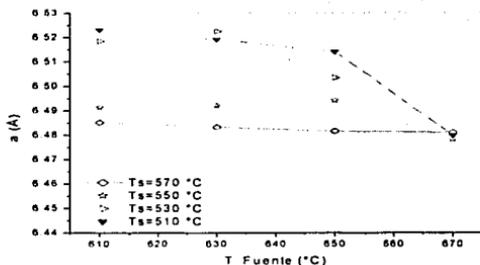


Fig. 4.5. Variación del parámetro de red de las películas de CdTe depositadas sobre sustratos metálicos en una escala de temperatura de fuente y sustrato de 610 a 670 °C y 510 a 570 °C, respectivamente.

El valor del parámetro de red  $a_0=(6.48104\pm 0.00101)$  Å fue calculado a partir de la figura 4.4 y utilizando la fórmula de ajuste de Nelson y Taylor [24,25]. Por el valor obtenido del parámetro de red podemos decir que la película depositada se encuentra casi libre de esfuerzo de elongación en el plano paralelo a la superficie del sustrato tensión, si se compara con el valor del parámetro de red de una muestra libre de tensión (muestra de polvo,  $a_{polvo}=6.481$ ).

De la figura 4.5 podemos observar que para las muestras depositadas a  $T_s=570$  °C y temperatura de la fuente de 610 a 670 °C no muestran cambios considerables, manteniendo casi constante el valor del parámetro de red. Esto no sucede con las películas depositadas a menor temperatura de sustrato ( $T_s=510$ , 530 °C), en estas condiciones, la constante de red decrece al aumentar la temperatura de la fuente. Este cambio en el parámetro de red es causado principalmente por la diferencia en el coeficiente de expansión térmica lineal entre el CdTe y el sustrato metálico de acero inoxidable.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### 4.1.2. Cálculo del esfuerzo y deformación.

Para determinar el esfuerzo y la deformación, que existe entre las películas y el sustrato, utilizamos los resultados obtenidos en la parte 4.1.1 y las ecuaciones (3.7) y (3.8). En las figuras 4.6 y 4.7 podemos observar los resultados obtenidos.

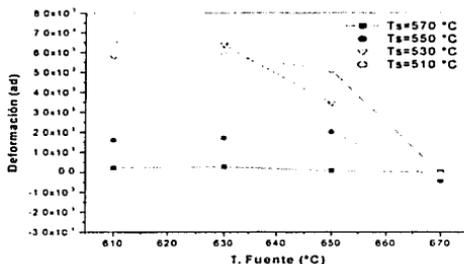


Fig. 4.6. Variación de la deformación de las películas de CdTe depositadas sobre sustratos de acero inoxidable en una escala de temperatura de fuente y sustrato de 610 a 670 °C y 510 a 570 °C, respectivamente.

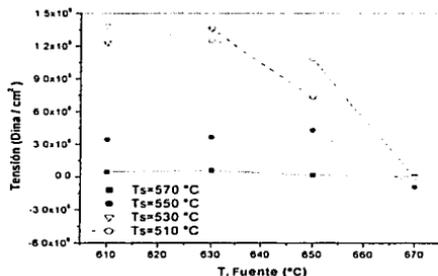


Fig. 4.7 Variación de la tensión que sufre las películas de CdTe al ser depositadas sobre sustratos de acero inoxidable en una escala de temperatura de fuente y sustrato de 610 a 670 °C y 510 a 570 °C, respectivamente.

De las figuras 4.6 y 4.7 observamos que las películas depositadas a temperaturas elevadas de sustratos presentan los valores mínimos de tensión y deformación que sufren las muestras. Los valores máximos de estos parámetros se encuentran a temperaturas bajas de sustratos y fuente. El esfuerzo y deformación son causados básicamente por el desacople entre los parámetros de red y los coeficientes de expansión lineal entre el CdTe y el sustrato metálico. El signo menos en la figura 4.7 indica una tensión de compresión en tanto que el signo positivo indica una tensión de elongación.

#### 4.1.3. Banda prohibida de energía.

Para determinar el incremento en la brecha de energía debido a la tensión que sufren las películas utilizamos los resultados obtenidos en la parte 4.1.2 y la ecuación (3.12). En la tabla 4.1 se muestran los resultados que se obtienen.

Tabla 4.1 Incremento en la brecha de energía debido la tensión que sufren las películas de CdTe.

T. Fuente (°C)	$\Delta E_g$ (eV)			
610	0.00577	0.00514	0.00144	$1.92 \times 10^{-4}$
630	0.00522	0.00567	0.00153	$2.46 \times 10^{-4}$
650	0.00451	0.00305	0.00179	$6.84 \times 10^{-5}$
670	$-2.74 \times 10^{-5}$	-0.00516	$-3.83 \times 10^{-4}$	0
T Sustrato (°C)	510	530	550	570

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la tabla 4.1 se muestran los cambios en la brecha de banda debido a la tensión de las películas de CdTe. Los datos indican que para las películas depositadas a 670 °C (temperatura de fuente) el  $E_g$  presenta un decremento, mientras que para películas depositadas a temperaturas de fuente menores que este valor el  $E_g$  tiene un incremento. El decremento en  $E_g$  es debido a que las películas depositadas a 670 °C presentan tensión de compresión y los depósitos de películas a temperaturas menores a este valor presentan tensión de elongación.

#### **4.1.4. Orientación preferencial y coeficiente de textura.**

Como se mencionó en el capítulo anterior los estudios del coeficiente de textura así como el grado de orientación preferencial de las películas de CdTe se realizaron a partir de los análisis de difracción de rayos X. Los resultados obtenidos de las muestras de CdTe depositadas sobre sustratos de acero inoxidable se muestran en la tabla 4.2. Para este cálculo utilizamos los planos (111), (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (531) y (620). El máximo valor del grado de orientación preferencial es de 3.0, el cual corresponde a la completa orientación de las muestras en un solo plano.

De los valores de la tabla 4.2 se puede observar que los planos que presentan cierta orientación preferencial son el (440), (511), (400) y (531). En general se puede decir que las películas depositadas por CSS no muestran un grado considerable de textura. La carencia de textura en las películas obtenidas se debe a la alta temperatura utilizada durante el depósito, dando lugar a un incremento en la probabilidad de nucleación aleatoria de los granos [33].

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.2. Valores del coeficiente de textura y grado de orientación preferencial de las películas de CdTe depositado por CSS sobre sustratos de acero inoxidable.

T. Substrato (°C)	T. Fuente (°C)	Coeficiente de textura										$\sigma$
		(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	(422)	(511)	(440)	(531)	(620)	
510	610	0.54	0.47	0.82	1.09	0.68	0.74	1.09	2.50	1.07	0.99	0.54
"	630	0.73	0.48	0.84	1.20	0.70	0.81	1.10	2.31	1.04	0.80	0.48
"	650	0.86	0.34	0.68	1.27	0.71	0.86	1.33	2.17	0.95	0.84	0.47
"	670	0.41	0.40	0.59	0.92	0.82	1.07	1.42	2.44	1.10	0.82	0.57
530	610	0.53	0.57	0.82	1.07	0.75	0.70	1.36	2.36	1.04	0.80	0.51
"	630	0.78	0.43	0.85	1.28	0.67	0.94	1.17	2.07	0.98	0.83	0.42
"	650	0.52	0.50	0.77	1.14	0.68	0.79	1.27	2.38	1.08	0.87	0.52
"	670	0.46	0.38	0.70	1.13	0.71	0.88	1.29	2.43	1.16	0.86	0.55
550	610	0.41	0.39	0.77	1.48	0.57	0.70	1.40	2.36	0.96	0.98	0.57
"	630	0.55	0.58	0.73	1.04	0.69	0.79	1.23	2.54	0.99	0.86	0.55
"	650	0.58	0.51	0.71	0.88	0.81	0.85	1.24	2.56	1.22	0.63	0.57
"	670	0.45	0.38	0.85	1.21	0.73	1.03	1.45	1.90	1.02	0.99	0.43
570	610	0.40	0.42	0.76	1.50	0.70	0.62	1.39	2.38	0.91	0.91	0.58
"	630	0.42	0.53	0.90	1.17	0.77	0.98	1.34	2.16	1.22	0.93	0.55
"	650	0.41	0.17	0.66	1.85	0.55	0.94	1.61	1.94	0.93	0.95	0.58
"	670	0.56	0.31	0.80	1.58	0.63	0.97	1.65	1.64	0.96	0.90	0.45

#### 4.2. Resultado de la caracterización morfológica.

El estudio morfológico de las películas de CdTe se realizó con la ayuda del microscopio electrónico de barrido (SEM). De estos análisis podemos observar que las películas depositadas a bajas temperaturas de sustrato y fuente ( $T_s=510$  y  $T_f=610$  °C) presentan pequeños tamaños de grano comparados con las muestras depositadas a temperaturas más elevadas ( $T_s=550, 570$  °C y  $T_f=650, 570$  °C). Lo anterior se observa en la figura 4.8.

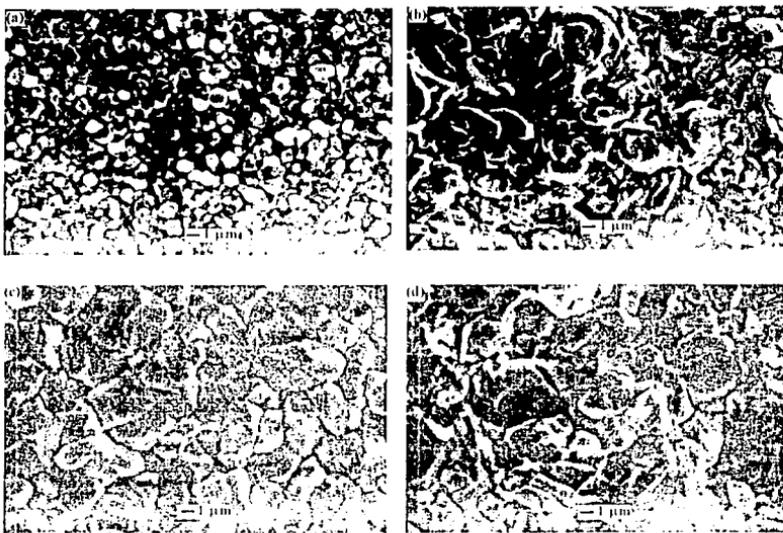


Fig 4.8. SEM de la película depositada sobre acero inoxidable. (a)  $T_s=530$  y  $T_f=630$  °C, (b)  $T_s=550$  y  $T_f=650$  °C. (c)  $T_s=550$  y  $T_f=670$  °C y (d)  $T_s=570$  y  $T_f=670$  °C

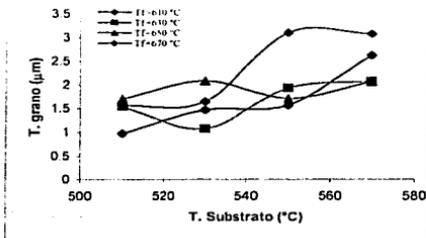


Fig. 4.9. Variación del tamaño de grano al incrementar la temperatura del sustrato.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Podemos observar de las micrografías que las estructuras de la muestra depositada a  $T_s=530$  y  $T_f=630$  °C son bastantes homogéneas, compuestas de minúsculos policristales de CdTe, cada uno de ellos tiene tamaño de grano de aproximadamente  $1\mu$ . Se puede ver también que las películas depositadas a  $T_s=550$  y  $570$  °C, y  $T_f=650$  y  $670$  °C tienen tamaño de grano mucho mayor que las muestras depositadas a menor temperatura, el problema que presentan estas películas radica que los granos no son homogéneos. De la figura 4.8 (c) observamos que la película depositada a  $T_s=550$  y  $T_f=670$  °C es muy homogénea con tamaño de grano del orden de  $3\mu$ . La influencia de la temperatura del sustrato en el tamaño de grano de las películas depositadas se muestra en la figura 4.9. En esta gráfica se muestra como incrementa del tamaño de grano al aumentar la temperatura del sustrato, se puede ver que a temperaturas elevadas de sustrato ( $550$ ,  $570$  °C) se alcanza los valores máximos de tamaño de granos. El tamaño de grano fue determinado a partir del promedio del tamaño de grano en una región en cada película. El aumento en el tamaño de grano al aumentar la temperatura se debe al incremento de la movilidad de los adátomos de Cd y Te en la superficie del sustrato [34].

Para observar el efecto del sustrato en las muestras de CdTe se depositaron películas sobre molibdeno en una escala de temperatura de  $550$  a  $570$  y  $650$  a  $670$  °C para el sustrato y fuente, respectivamente. La figura 4.10 muestra los resultados obtenidos.

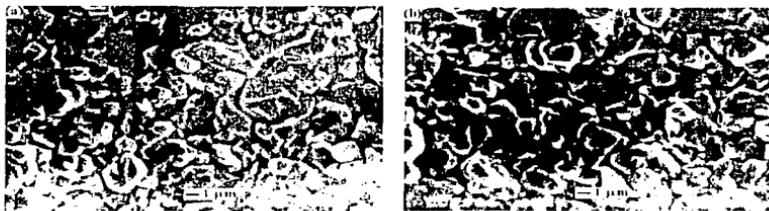


Fig. 4.10. SEM de las películas depositadas sobre Molibdeno. (a)  $T_s=550$  y  $T_f=670$  °C y (b)  $T_s=570$  y  $T_f=670$  °C

TESIS  
FALLA DE ORIGEN

De las micrografías anteriores se observa que las estructuras no son muy homogéneas, el tamaño de grano que presentan es del orden de  $2\mu\text{m}$ . Comparando las micrografías de las muestras depositadas sobre acero inoxidable y molibdeno es evidente que las películas que presentan un mayor tamaño de grano y mucho más homogeneidad, en la escala de temperatura utilizado, son las películas que se crecieron sobre acero inoxidable, esto se puede deber a la diferencia del coeficiente de expansión térmica de estos materiales.

El tiempo de depósito es uno de los factores importantes en el depósito de película delgadas por CSS, por ello se depositaron películas variando el tiempo de depósito de 2 a 8 minutos. La temperatura de la fuente y sustrato a la cual se llevó a cabo fué de  $550$  y  $670$   $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Las figuras 4.11 y 4.12 nos muestran los resultados obtenidos.

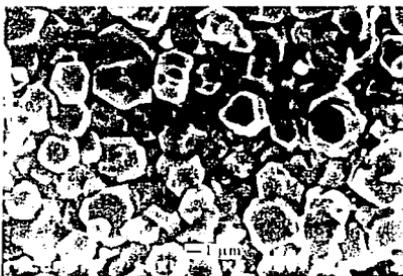


Fig. 4.11. SEM de las películas depositadas sobre acero inoxidable en un tiempo de 2 minutos.



Fig. 4.12. SEM de las películas depositada sobre acero inoxidable en un tiempo de 8 minutos. Ampliación de (a) 4,000x y (b) 1,000x.

Las micrografías anteriores nos muestran que las películas obtenidas son muy homogéneas y compactas. Se puede ver también que al aumentar el tiempo de depósito se incrementa el tamaño de grano. La variación del tamaño de grano con el tiempo de depósito se muestra en la figura 4.13. Esta figura muestra un incremento del tamaño de grano al aumentar el tiempo de depósito. Lo anterior se debe principalmente al incremento del espesor de las películas al aumentar el tiempo de depósito.

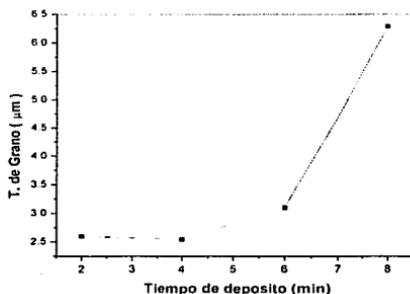


Fig. 4.13. Variación del tamaño de grano de películas depositadas sobre acero inoxidable con la temperatura.

### 4.3 Resultados de la composición química.

La composición química de la película de CdTe fue determinada con el análisis de microprueba electrónica (EPMA). Dicho análisis se llevó a cabo en el instituto de ciencias físicas de la UNAM. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Composición química porcentual de las películas de CdTe depositado sobre acero inoxidable en diferentes temperaturas de sustrato y fuente.

T. Substrato	T. Fuente	Porcentaje Atómico de Cd (%)	Porcentaje Atómico de Te (%)	Te/Cd
510	610	49.47	50.53	1.0214
"	630	48.38	51.12	1.0566
"	650	49.35	50.65	1.0263
"	670	49.06	50.94	1.0383
530	610	48.68	51.32	1.0543
"	630	48.93	51.07	1.0437
"	650	48.32	51.68	1.0695
"	670	49.51	50.49	1.0197
550	610	48.63	51.37	1.0423
"	630	49.74	50.26	1.0176
"	650	48.73	51.27	1.0266
"	670	48.66	51.34	1.0519
570	610	49.31	50.69	1.0279
"	630	49.38	50.62	1.0251
"	650	49.97	50.03	1.0012
"	670	48.81	51.19	1.0487

En la tabla 4.3 se presentan los resultados de composición química obtenidos para las muestras de CdTe depositadas sobre acero inoxidable a diferentes temperaturas de sustrato y fuente, así como la relación atómica Te/Cd para cada película. De los valores de la tabla podemos observar que todas las películas que se depositaron presentan concentraciones atómicas casi estequiométricas. Estos resultados se comprueban con más precisión a partir de espectroscopia electrónica Auger realizado a las películas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### 4.4. Resultados de la espectroscopia electrónica Auger.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la espectroscopia electrónica Auger nos permite conocer los perfiles de concentración de las muestras de CdTe en función de la profundidad o espesor de las mismas. Esta prueba no se le realizó a todas las películas depositadas. En la figura 4.14 se presentan los resultados obtenidos para una película de CdTe depositada sobre acero inoxidable por CSS.

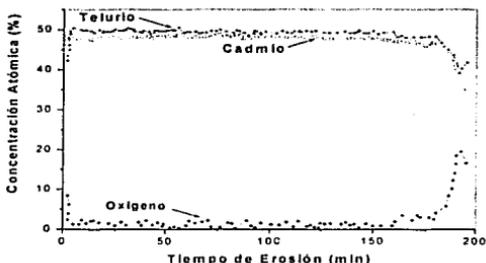


Fig. 4.14. Variación de la concentración atómica en función del tiempo de erosión para una película de CdTe depositada sobre acero inoxidable por CSS.

Se observa de la figura 4.14 la variación en concentración atómica de los diferentes elementos presentes en la película de CdTe. Inicialmente (este punto representa la superficie de la película) la concentración de Oxígeno es aproximadamente un 9% en porcentaje atómico, esto se debe a que la superficie de la película esta en contacto permanente con el oxígeno presente en la atmósfera. En el interior de la película las concentraciones de Cd y Te es cercanamente estequiométrica con una concentración ligeramente mayor de Te. Este exceso hace que las películas de CdTe preparada por sublimación por espacio cercano sean de tipo p.

#### 4.5 Determinación de la conductividad de la película.

La caracterización fotoelectroquímica de películas de CdTe se llevó a cabo en una solución de 0.5 M de ácido sulfúrico. En la figura 4.15, se muestra unas de las curvas de fotocorriente obtenidas, todas las muestras presentan esta misma tendencia. De esta curva podemos observar un incremento en la fotocorriente catódica en la dirección de potencial catódico, el cual es una característica de un material semiconductor tipo p, por lo cual concluimos que las películas depositadas presentaban este tipo de conductividad.

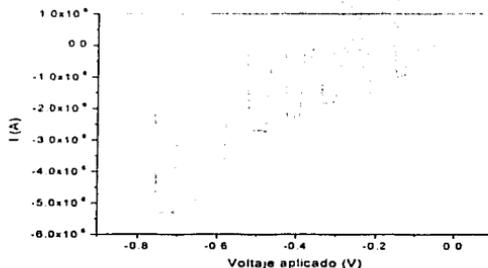


Fig. 4.15. Espectro de fotorrespuesta que se obtiene para películas depositadas por CSS.

#### 4.6 Capacitancia -voltaje (C-V).

Para poder realizar esta prueba se procedió a la implementación de estructuras fotovoltaicas de barrera de Schottky, utilizando como contacto rectificador al Indio. La implementación de dicha estructura se llevó a cabo depositando al Indio por evaporación térmica.

Las películas de CdTe fueron evaluadas vía capacitancia-voltaje en la estructura fotovoltaica CdTe/In. En donde el sustrato metálico y el Indio (In) se utilizaron como contacto posterior y frontal, respectivamente en la estructura. Los resultados que se obtienen se muestran en la tabla 4.4.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4.4. Concentración de portadores carga de películas de CdTe depositadas por CSS.

T. Substrato (°C)	T. Fuente (°C)	Concentración de Portadores (cm <sup>-3</sup> )
510	630	$15.562 \times 10^{16}$
"	650	$10.50 \times 10^{16}$
"	670	$8.411 \times 10^{15}$
530	650	$2.112 \times 10^{16}$
550	650	$6.225 \times 10^{16}$
"	670	$1.400 \times 10^{16}$
570	630	$1.167 \times 10^{16}$
"	650	$9.182 \times 10^{15}$
"	670	$2.685 \times 10^{16}$

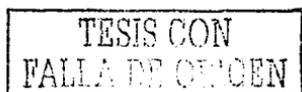
En tabla 4.4 se muestran los resultados de la concentración de portadores de carga para las películas de CdTe. Estos valores pueden estar influenciados por la cantidad de Oxígeno que se introdujo en la cámara de depósito, por lo que no se puede hacer una comparación con la temperatura a la que se depositan las películas. El orden de los datos coincide con los resultados obtenidos por otros autores [35].

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## *Conclusiones*

Los objetivos fundamentales del presente proyecto de tesis estuvieron encaminados a la preparación y caracterización de CdTe depositados por la técnica de CSS. Para el depósito de las películas fue necesario la implementación de esta técnica de depósito. El depósito de películas incluye el crecimiento de CdTe a diferentes temperaturas de fuente y sustratos, así como diferentes sustratos y tiempos de depósitos. Como resultados de los diferentes estudios realizados a las películas depositadas podemos concluir lo siguiente:

- El sistema de CSS desarrollado para el depósito de semiconductores es un buen método para la obtención de películas policristalinas de CdTe con buenas propiedades estructurales y grandes tamaños de granos.
- Las películas de CdTe elaboradas por esta técnica sobre sustratos de acero inoxidable y molibdeno presentan una estructura cúbica tipo zinc blenda.
- La caracterización fotoelectroquímica indica que las películas que se obtienen por este método presenta una conductividad tipo p.
- Las caracterizaciones estructurales nos muestran que las escalas de temperatura de sustratos y fuente a las cuales se obtienen mejores resultados en las películas depositadas oscilan en una escala de 550 a 570 °C y 650 a 670 °C, respectivamente. La mayoría de los valores del parámetro de red de las películas depositadas sobre sustratos de acero inoxidable superan el valor del parámetro de red de la muestra de polvo, lo cual es un indicativo que las películas se encuentran bajo una tensión de compresión.
- El cambio en la brecha de energía debido a la tensión presente en las películas se encuentra en el rango de energía de  $-2.74 \times 10^{-5}$  y  $5.77 \times 10^{-3}$  eV.

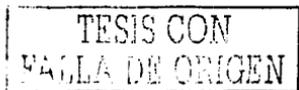


- Las películas de CdTe depositadas no presentan orientación preferencial hacia un solo plano. Los planos que presentan cierta orientación preferencial son el (400), (440), (511) y el (531)
- Las películas de CdTe muestran concentraciones atómicas de Te y Cd casi estequiométricas en todo su espesor.
- Los estudios morfológicos muestran que las películas depositadas presentan tamaños de granos uniformes en toda la muestra. Estos resultados también indican que los mayores tamaños de granos se obtienen en una escala de temperatura de 550 a 570 °C y 650 a 670°C, para el sustrato y fuente respectivamente.
- La temperatura del sustrato es un parámetro influyente en tamaño de grano de las películas. Al aumentar la temperatura de sustrato incrementa el tamaño de grano.
- El tiempo de depósito es un factor importante en el depósito de CdTe. Al incrementar el tiempo de depósito aumenta el tamaño de grano.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Referencias.

- [1] J.Britt, C.Ferekides, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 2851
- [2] J.C.McClure, V.P.Singh, G.B.Lush, E.Clark, G.Thompson, *Solar Energy Matter. And Solar Cells*, **55** (1998) 141.
- [3] Vijay P.Singh, J.C.MacClure, G.B.Lush, W.Wang, X.Wang, G.W.Thompson, E.Clark, *Solar Energy Mater. and Solar Cells*, **59** (1999) 145.
- [4] A.W.Brinkman, edited by P.Capper *IEEE*, London **10** (1994) p.591
- [5] K.V. Shalimova. *Fisica de semiconductores*. Ed.Mir, 1975.
- [6] P.V Pávlov, A.F.Jojlov. *Fisica del estado sólido*. Ed.Mir, 1985.
- [7] O. Vigil, A. Martel. *Fisica de semiconductores*. IPN, México D.F. 2000.
- [8] Ludmila Eckertova. *Physics of thin film*. Ed. Plenum Press,1976.
- [9] A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of solar cells. photovoltaic solar energy conversion*, academic press, 1983.
- [10] N. Zanio, R. K. Willardson, *Semiconductor and semimetals*, **13**, 1978.
- [11] Yuan-Sheng Tyan, *Solar Cells*, **23** (1988) 19.
- [12] Richard H.Bube, *Solar Cells*, **23** (1988) 1.
- [13] F.H. Nicoll. *J. electrochem. Soc.*, **110** (1963) 1165.
- [14] T.L.Chu. *Solar Cells*, **23** (1988) 31.
- [15] Shirley S. Chu, T.L.Chu. K.D. Han, Y.Z. Liu, and M.K. Mantravadi. *Abstract No. 1171, Southern Methodist University Dallas, Texas 75275*.
- [16] C.S. Ferekides, D. Marinskiy, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, D.L. Morel. *Thin solid films*, **361** (2000) 520.
- [17] By.P. Goldfinger and M. Jeunehomme. *Trans. Faraday Soc.* **59** (1963) 2851.
- [18] P.V. Meyer,P.V.Meyer, R. Kee, C. Wolden, L. Raja, V. Kagdanov, T. Ohno, R. Collins, M. Aire, J. Kesther and A. Fahrenbruch. Anual report, 26 January 1998-25 January 1999.pp 25. *NICH Report No. SR-520-26566*.
- [19] Thomas C. Anthony. Alan L. Fahrenbruch, and Richar H. Bube. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2** (1984) 1296.
- [20] K.W. Mitchell, C. Eberspacher, F. Cohen, J. Avery, G. Duran and W. Bottenberg. *Proc. 18<sup>th</sup> IEEE PVSC* (1985) 1359.



- [21] F. Bailly, G. Cohen-Solal, and J. Mimila-Arroyo. *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979)1604.
- [22] C. Kittel, *Introducción a la Física del estado sólido*. Ed. Reverte, 1981.
- [23] J. McKelvey. *Física del estado sólido y de semiconductores*; Ed. Limusa, 1983.
- [24] A. Taylor, H. Sinclair, *Proceedings of the Physical Society*, **57** (1945) 126.
- [25] J.B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.*, **57**, (1945) 160.
- [26] B.M. Clemens, J.A. Bain, *MRS Bull.* **17** (1992) 47
- [27] A. Vini, M. Cardona, *Phys. Rev.*, **1** (1970) 672.
- [28] F. H. Pollak and M. Cardona, *Phys. Rev.* **172** (1968) 816.
- [29] A. Blacha, H. Presting and M. Cardona, *Phys. Status Solid*, **1** (1984) 11.
- [30] C.S. Barrett. *Structure of metals cristallographic methods*, Ed. Board 1980.
- [31] K.H. Kim and J.S. Chun. *Thin solid films*, **141** (1986) 287.
- [32] J. Herrero and J. Ortega. *Solar Energy Materials*, **20** (1990) 53.
- [33] H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, D.H. Levi, P.C. Dippo and L.L. Kazmerski. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **16** (1998) 1251.
- [34] Byung wook han, sung chan park, jin hyung ahn and byung tae ahn. *Pergamon Solar Energy*, **64**, (1998) 49.
- [35] Kim Mitchell, Alan L. Fahrenbruch and Richard H. Bube. *J. Vac. Sci. Technol.*, **12** (1975) 909.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN