

00368

3

2 ei

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

División de Estudios de Posgrado

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS
SEMICONDUCTORAS DE CdTe.

TESIS

que para obtener el grado de Maestro en Física de
Materiales

presenta

Jorge Alejandro Manríquez Frayre

a 23 de Agosto de 1989. Cd. Universitaria, México DF.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

INDICE GENERAL

Indice de figuras.....	2
Indice de tablas.....	5
Prólogo.....	6
Introducción.....	8
Sección I (experimental)	
Sistema experimental.....	18
Propiedades estructurales.....	22
Propiedades eléctricas.....	23
Sección II (resultados)	
Propiedades estructurales.....	32
Propiedades eléctricas.....	52
Sección III	
Discusiones.....	84
Conclusiones.....	88
Referencias.....	90

INDICE DE FIGURAS

Figura 1..figura tridimensional de la estructura policristalina de un material semiconductor de acuerdo al modelo de Snejdar.

Figura 2..proyecciones laterales de la estructura policristalina mostrada en la Fig.1.

Figura 3..a) unidad estructural policristalina.

b) esquema de las bandas de energía para el caso en que no existen planos de acumulación en la interface grano - intergrano.

c) circuito eléctrico equivalente a la estructura mostrada en a).

Figura 4..Sistema de crecimiento utilizado para crecer las películas delgadas semiconductoras de CdTe.

Figura 5..a) diseño de una mascarilla de aluminio para fabricar contactos eléctricos sobre las películas delgadas.

b) configuración final de la mascarilla de aluminio sobre la película antes de introducirse en la cámara de evaporación de contactos.

Figura 6..Patrón típico del $\ln \sigma$ v.s. $1/kT$ para semiconductores.

Figura 7..Sistema utilizado en la medición del tiempo de tránsito para determinar la movilidad electrónica en las películas delgadas.

- Figura 8.. Patrón de rayos x para la muestra M1.
- Figura 9.. Patrón de rayos x para la muestra M1R.
- Figura 10. Patrón de rayos x para la muestra M2.
- Figura 11. Patrón de rayos x para la muestra M2R.
- Figura 12. Patrón de rayos x para la muestra M3.
- Figura 13. Patrón de rayos x para la muestra M3R.
- Figura 14. Patrón de rayos x para la muestra M4.
- Figura 15. Patrón de rayos x para la muestra M4R.
- Figura 16. Celda unitaria del CdTe en fase cúbica.
- Figura 17. Celda unitaria del CdTe en fase hexagonal.
- Figura 18. Micrografías del tamaño de grano para M1 y M1R.
- Figura 19. Micrografías del tamaño de grano para M2 y M2R.
- Figura 20. Micrografías del tamaño de grano para M3 y M3R.
- Figura 21. Micrografías del tamaño de grano para M4 y M4R.
- Figura 22. Patrón de difracción de electrones para M4 y M4R.
- Figura 23. Curva de corriente vs. voltaje para M1.
- Figura 24. Curva de corriente vs. voltaje para M1R.
- Figura 25. Curva de corriente vs. voltaje para M2R.
- Figura 26. Curva de corriente vs. voltaje para M3.
- Figura 27. Curva de corriente vs. voltaje para M3R.
- Figura 28. Curva de corriente vs. voltaje para M4.
- Figura 29. Curva de corriente vs. voltaje para M4R.
- Figura 30. Curva de $\ln \sigma$ vs. $1/kT$ para M1.
- Figura 31. Curva de $\ln \sigma$ vs. $1/kT$ para M1R.
- Figura 32. Curva de $\ln \sigma$ vs. $1/kT$ para M2.
- Figura 33. Curva de $\ln \sigma$ vs. $1/kT$ para M2R.

- Figura 34. Curva de $\ln \sigma$ vs. $1/kT$ para M3.
- Figura 35. Curva de $\ln \sigma$ vs. $1/kT$ para M3R.
- Figura 36. Curva de $\ln \sigma$ vs. $1/kT$ para M4.
- Figura 37. Curva de $\ln \sigma$ vs. $1/kT$ para M4R.
- Figura 38. Curva de corriente de desplazamiento vs. tiempo para M1R y M2R.
- Figura 39. Curva de corriente de desplazamiento vs. tiempo para M3R y M4R.
- Figura 40. Curva a partir de la cual se obtiene la movilidad electrónica para M1R.
- Figura 41. Curva a partir de la cual se obtiene la movilidad electrónica para M2R.
- Figura 42. Curva a partir de la cual se obtiene la movilidad electrónica para M3R.
- Figura 43. Curva a partir de la cual se obtiene la movilidad electrónica para M4.
- Figura 44. Curva a partir de la cual se obtiene la movilidad electrónica para M4R.

INDICE DE TABLAS

- Tabla I Parámetros de crecimiento de las películas delgadas semiconductoras de CdTe.
- Tabla II Tamaño de grano de todas las muestras, obtenidos con el microscopio electrónico de transmisión.
- Tabla III Conductividades eléctricas obtenidas para la máxima y la mínima temperatura a las que midió sobre las muestras.
- Tabla IV Energía de activación para la conductividad en todas las muestras.
- Tabla V Movilidades electrónicas promedio obtenidas para distintos voltajes aceleradores sobre las muestras M1R, M2R, M3R, M4 y M4R.
- Tabla VI Energía de activación para la movilidad electrónica en las muestras M1R, M2R, M3R, y M4R.
- Tabla VII Tamaño de grano de todas las muestras, calculado teóricamente a partir de la ecuación (4).

PROLOGO

El crecimiento y estudio de películas delgadas semiconductoras es de gran interés en Estado Sólido debido a la riqueza de aplicaciones tecnológicas que estas presentan, y el CdTe en particular es de interés debido a que las propiedades intrínsecas de este material (banda de energía prohibida, etc...) se encuentran en el rango considerado como el más adecuado con respecto a la fabricación de celdas solares de alta eficiencia. Esta área es aún joven, y se encuentra en la etapa de probar diferentes métodos y técnicas experimentales para llegar a determinar bajo qué condiciones y técnicas se obtienen las películas delgadas semiconductoras con las características deseadas.

En esta tesis se presentan los resultados experimentales sobre caracterización eléctrica y estructural de películas delgadas semiconductoras de CdTe, crecidas con la técnica conocida como *evaporación instantánea con paredes calientes*⁽¹⁾ y se utilizan los resultados para dar una explicación sobre los posibles mecanismos de transporte de carga que están relacionados con propiedades intrínsecas encontradas en las muestras analizadas.

En la introducción se hace referencia a un determinado modelo fenomenológico sobre la conductividad en materiales semiconductores policristalinos y se presentan los

resultados de dicho modelo, los cuales posteriormente habrán de ser utilizados como apoyo a la determinación de los mecanismos de transporte en las muestras estudiadas en el presente trabajo.

INTRODUCCION

El transporte de carga en materiales semiconductores policristalinos es un fenómeno que ha sido ampliamente estudiado desde el punto de vista microscópico^(2,13), es decir, intentando explicar los fenómenos observados en base a la estructura atómica y electrónica del material, sin embargo, una teoría general que explique todos esos fenómenos no ha sido desarrollada. Por otro lado, aunque los modelos fenomenológicos tampoco han formulado una teoría general al respecto, estos han contribuido a elevar el entendimiento que de tales fenómenos se tiene.

Uno de los modelos más completos en ese sentido, es el propuesto por V. Šnejdar y J. Jerhot⁽³⁾, el cual propone una relación general para la conductividad en materiales semiconductores policristalinos, y a partir de la cual se pueden derivar casos límites ya conocidos. Precisamente esta derivación de casos límites, es la que le da fuerza al contenido general de dicho modelo.

Este modelo se basa en la aproximación de la estructura de un material semiconductor policristalino a la estructura mostrada en la Fig. 1, en la cual los cubos representan los granos cristalinos, y el espacio entre ellos representa el dominio intergranular. Primero, se establece que el transporte de carga puede llevarse a cabo en dos formas:

- 1) los portadores de carga se mueven siempre a través del

Fig. 1

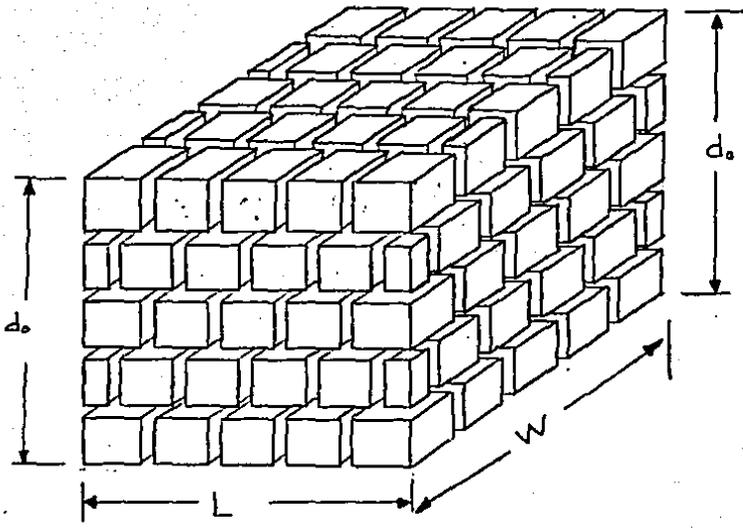
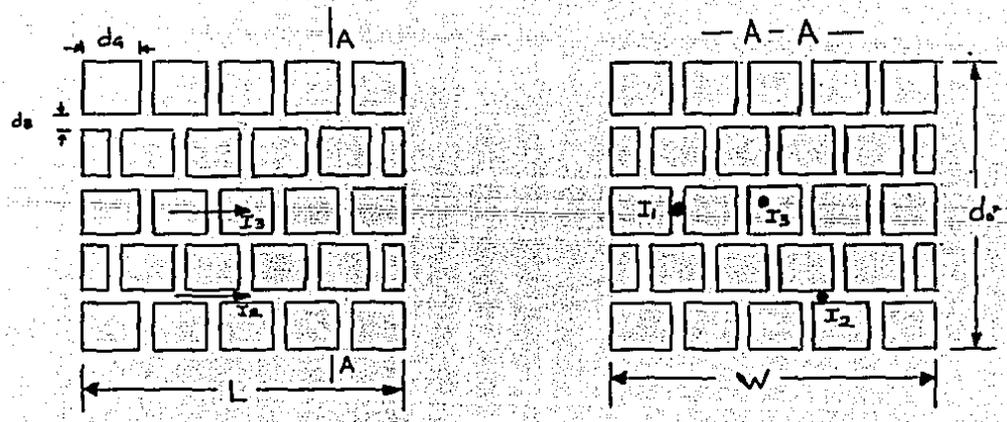


Fig. 2



dominio intergranular y/o

2) los portadores de carga se mueven en una forma alternada a través de ambos, el interior de los granos y el dominio intergranular.

Basados en esto, se puede establecer la existencia de tres posibles corrientes paralelas I_1 , I_2 e I_3 en el interior de dicha estructura, tal y como se muestra en la Fig. 2, y cada corriente puede participar o no en el proceso real de conducción

En principio, se hacen las siguientes consideraciones:

- 1) el material de los granos y el del dominio intergranular es diferente,
- 2) ambos materiales (grano e intergrano) son semiconductores tipo n,
- 3) la interface grano - dominio intergranular tiene una cierta densidad de estados aceptores.

De acuerdo a lo anterior, se puede llevar a cabo una heterounión entre los granos y los dominios intergranulares considerando a la barrera de interface entre ambos como una línea de dislocación que atrapará portadores de carga. Dadas las condiciones anteriores, el potencial electrostático generado alrededor de la interface (region de transición) sera función de la posición, y de acuerdo a este modelo, el comportamiento general sera como en la Fig. 3, donde $X_{cBc} = X_{cCc}$ y $X_{cBb} = X_{cCb}$ representan los límites de las regiones de transición; la Fig. 3b muestra el esquema de bandas de energía despues de hacer la heterounión, y la Fig. 3c muestra el

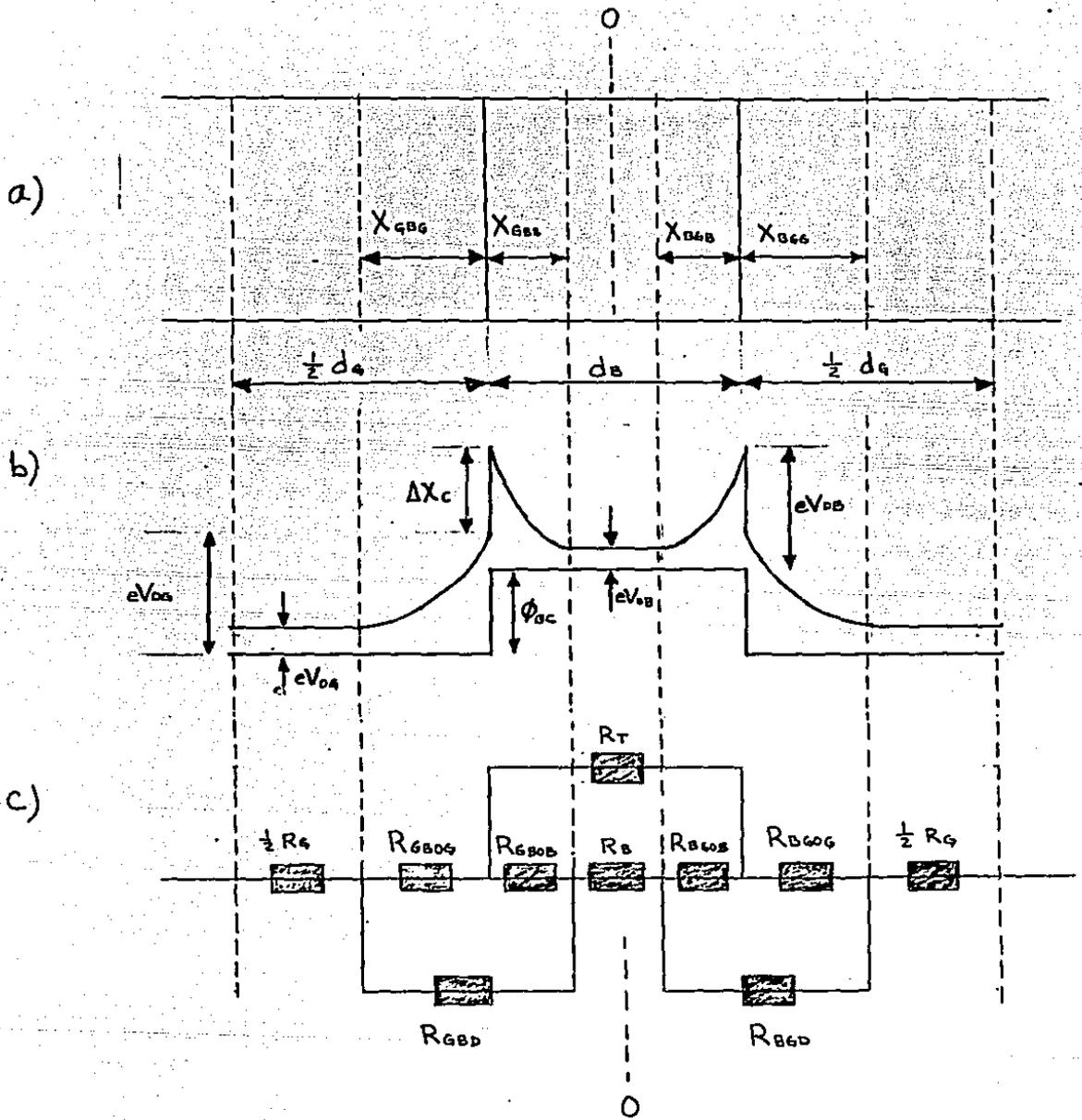


Fig. 3

Nomenclatura

Rr: resistencia al tunelaje de electrones a través del dominio intergranular.

R_{CB0} y R_{COB}: resistencias a la emisión termoiónica de electrones desde el grano hasta el dominio intergranular, y desde el dominio intergranular hasta el grano respectivamente.

R_G, R_{BOG} y R_{GOC}: resistencia óhmica a través del grano.

R_B, R_{BOB} y R_{COB}: resistencia a través del dominio intergranular

d_G: tamaño de grano.

d_B: amplitud del dominio intergranular.

Δ_C: diferencia en la afinidad electrónica de ambos materiales (grano e intergrano).

φ_{BC}: diferencia entre las bandas de conducción del grano y el dominio intergranular antes de efectuar la heterounión.

eV_{D_i} (i=G,B): barreras de contacto formadas después de hacer la heterounión, dentro del grano e intergrano respectivamente

eV_{0j} (j=G,B): voltajes aplicados.

circuito eléctrico que se propone como equivalente a la estructura policristalina del material semiconductor (unidad estructural mostrada en Fig. 3a).

Como se ve, la magnitud de las resistencias está determinada por las respectivas coordenadas de los límites de las regiones de transición con respecto al origen señalado por el eje trazado como 0-0.

Para el caso presente en que existe una barrera de interface con una densidad de estados aceptores sobre planos de acumulación, los límites de las regiones de transición están dados por ⁽³⁾

$$X_{BCC} = X_{CBC} = -\frac{1}{2} d_C$$

$$X_{CBB} = X_{CBB} = -\frac{1}{2} d_B$$

mientras que si en la interface no existen esos planos de acumulación, entonces las coordenadas de los límites de cada región de transición están determinadas por la solución de la ecuación de Poisson bajo las condiciones a la frontera dadas por la función del potencial electrostático alrededor de cada interface, y están dadas por ^(3,4,5)

$$X_{BCC} = X_{CBC} = \left[\frac{2}{e} \frac{N_{Bb}}{N_{Cb}} \frac{\epsilon_C \epsilon_B \epsilon_0 (V_{oc} - V_{oc})}{(\epsilon_C N_{Cb} + \epsilon_B N_{Bb})} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$X_{GBB} = X_{BCB} = \left[\frac{2}{e} \frac{N_{Cb}}{N_{Bb}} \frac{\epsilon_C \epsilon_B \epsilon_0 (V_{CB} - V_{DB})}{(\epsilon_C N_{Cb} + \epsilon_B N_{Bb})} \right]^{\frac{1}{2}}$$

donde e es la carga elemental, ϵ es la permitividad, N_{Cb} y N_{Bb} son las densidades volumétricas de electrones en el grano y en el intergrano respectivamente, y los voltajes están determinados de acuerdo a la Fig. 3b (3,6)

Resolviendo para la resistencia total R_N del circuito eléctrico equivalente mostrado en la Fig. 3c, y asignando las resistencias (3)

$$R_1 = \frac{L}{W d} \frac{(d_C + d_B)}{d_B} \rho_{Bb}$$

$$R_2 = \frac{L}{W d} \frac{(d_C + d_B)^2}{d_C d_B} \rho_{Bb}$$

$$R_3 = \frac{L}{W d} (d_C + d_B) R_N$$

a las corrientes I_1 , I_2 e I_3 respectivamente (consideradas paralelas, y por tanto R_1 , R_2 y R_3 están conectadas en paralelo) es posible derivar una ecuación para la conductividad total del material semiconductor policristalino en función de un parámetro clásicamente experimental como el tamaño de grano, la cual tiene

la forma (3)

$$\sigma = \frac{1}{\rho_{Bb}} \left[\frac{d_c d_B}{(d_c + d_B)^2} + \frac{d_B}{(d_c + d_B)} \right] + \frac{1}{(d_c + d_B) R_N} \quad (1)$$

La resistencia R_N en la ecuación (1) involucra una enorme cantidad de términos resistivos⁽³⁾, los cuales a su vez involucran otra cantidad de variables desconocidas (hasta el momento). Sin embargo, esta complejidad se reduce dependiendo de la forma en que las condiciones iniciales del modelo sean simplificadas.

Para nuestro propósito, usaremos el resultado de este modelo (ecuación (1)) bajo las probables condiciones dadas por las películas delgadas semiconductoras de CdTe crecidas en el presente trabajo.

- (1) $\rho_c \ll \rho_B$ ($R_1 \rightarrow \infty$, $R_2 \rightarrow \infty$)
- (2) $d_c \gg d_B$
- (3) no existe reflexión de electrones en la interface
- (4) no ocurre tunelaje de electrones de grano a grano
- (5) la densidad de estados aceptores en la interface se puede despreciar
- (6) la afinidad electrónica de ambos materiales (grano e intergrano) es la misma ($\Delta\chi = 0$)

Estas condiciones estan basadas en la hipótesis general de que la emisión termoiónica de electrones^(2,19) es el principal mecanismo de conducción eléctrica en este tipo de materiales, y

como se puede ver en la Fig. 3., el problema a resolver se simplifica enormemente.

Bajo estas condiciones es posible demostrar⁽³⁾ que la conductividad total de las películas delgadas semiconductoras se puede escribir como

$$\sigma = \frac{e^2 \langle V_{th} \rangle N_{cb}}{4 kT} dc \exp\left(-\frac{\phi'_{BC}}{kT}\right) \quad (2)$$

donde ϕ'_{BC} es una barrera de potencial que representa la energía de activación total para la conductividad, y se puede determinar experimentalmente a partir de la pendiente de la conductividad en función de $1/T$, $\langle V_{th,c} \rangle$ es la velocidad térmica promedio de los electrones dentro de los granos cristalinos, e es la carga elemental, N_{cb} es la densidad volumétrica de electrones en el grano, y dc es el tamaño de grano promedio.

Esta ecuación es igual a la obtenida por Petritz⁽⁷⁾ y Waxman et al⁽⁸⁾ mediante diferentes procedimientos. Esta ecuación será utilizada en la sección de resultados para determinar el tamaño de grano de las películas y compararlo con los valores experimentales correspondientes, y de esa manera ayudar a determinar si los mecanismos de transporte de carga en este tipo de películas se ajustan a este modelo o a algún otro.

Con respecto a las condiciones bajo las cuales se derivó el resultado anterior, debemos señalar lo siguiente: las condiciones (2) y (6) pueden verificarse directamente de los datos y resultados del experimento: es decir, las micrografías

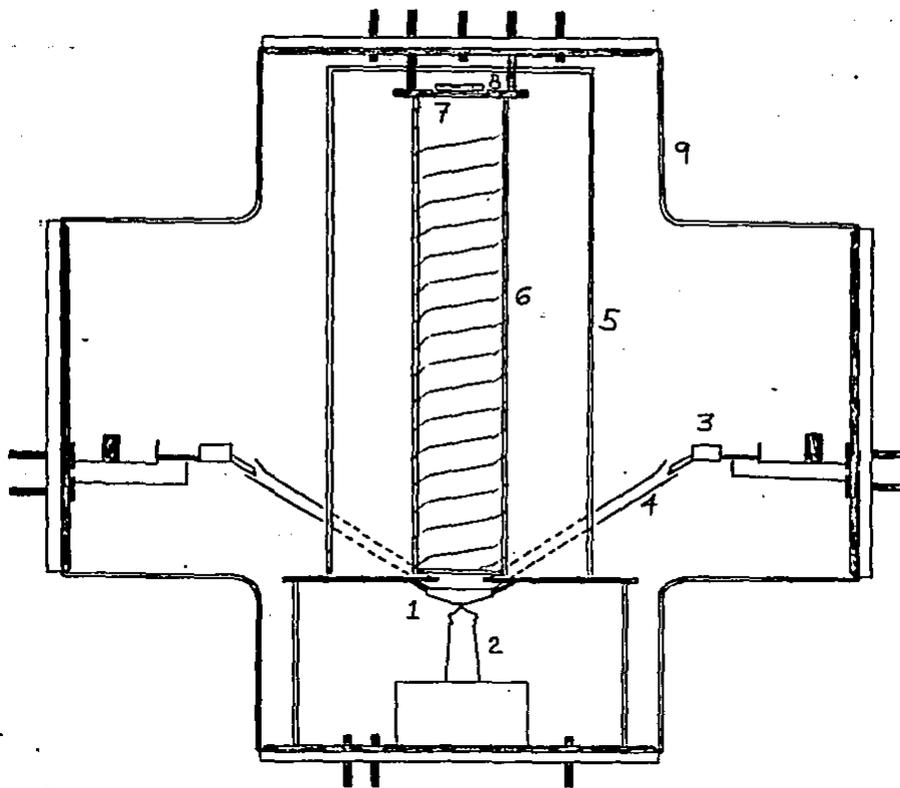
obtenidas acerca del tamaño de grano permiten proponer (2), y el hecho de que los granos e intergranos están compuestos del mismo material (CdTe puro) permite proponer (6). Las condiciones restantes no pueden ser probadas antes del experimento, y solo después de confrontar los resultados del modelo con los resultados experimentales se podrá fortalecerlas o rechazarlas.

ARREGLO EXPERIMENTAL

Crecimiento : las películas delgadas semiconductoras de CdTe fueron crecidas con la técnica de evaporación instantánea con paredes calientes, técnica que combina el uso de paredes calientes y la evaporación instantánea (flash y hot wall en inglés) para la obtención de películas semiconductoras de baja resistividad. Un esquema de este sistema se muestra en la Fig. 4.

El proceso de crecimiento se lleva a cabo de la siguiente manera: mediante un sistema electromecánico, el material en polvo es vertido en pequeñas porciones en un bote de molibdeno que se encuentra a una temperatura de 1050 °C. En el momento en que el polvo de CdTe llega al bote de molibdeno, aquél es instantáneamente evaporado, y el vapor sube por el interior de un tubo de cristal de cuarzo caliente, y finalmente es condensado al depositarse sobre la superficie de un sustrato que se encuentra a determinada temperatura.

La técnica de evaporación instantánea se emplea para el depósito de capas delgadas de materiales compuestos cuyos componentes no tienen la misma presión de vapor. En una evaporación convencional (todo el material a evaporar colocado en el bote), el depósito de estos materiales resulta fuera de estequiometría, ya que la fuente se va empobreciendo del elemento con mayor presión de vapor y se enriquece de los otros componentes. Lo mismo ocurre con el material en la película.



- 1 . BOTE DE MOLIBDENO
- 2 . TERMOPAR
- 3 . ALIMENTADOR ELECTROMECANICO
- 4 . TUBO CONDUCTOR
- 5 . CILINDRO REFLECTANTE
- 6 . CILINDRO DE QUARZO (PAREDES CALIENTES)
- 7 . SUSTRATO
- 8 . DISCO CALEFACTOR DE RESISTENCIA
- 9 . CAMARA AL VACIO

La evaporación instantánea evita lo anterior, al evaporar completa e instantaneamente las pequeñas partículas que van cayendo en el bote a alta temperatura.

Aquí debemos señalar la importancia de algunos aspectos en particular:

1) el sustrato (vidrio Corning Pyrex 7059) utilizado como contenedor de la película delgada, debe estar *completamente libre de grasas*, ya que este es un factor primordial en la calidad de la película. Es sabido que las impurezas en el sustrato previas a la deposición de la película, promueven un crecimiento inhomogéneo y muchas veces provocan la aparición de pequeños agujeros en la película.⁽¹⁾ Para cuidar esto, los sustratos de vidrio que utilizamos fueron previamente lavados con un jabón bajo en sales , enjuagados bajo una serie establecida de solventes y agua bidestilada, y finalmente secados con nitrógeno puro.

2) es indispensable, en este proceso, que el tubo de cuarzo esté a una temperatura adecuada, porque, aunque sabemos que es inevitable la introducción de defectos puntuales en cualquier proceso que involucre un cambio de temperatura, esto ayudara a mantener más cerca del equilibrio térmico los vapores de Cd y Te durante el trayecto desde el recipiente hasta el sustrato. Es posible obtener una alta estequiometría en películas delgadas de CdTe crecidas bajo esta misma técnica , cuando las temperaturas de sustrato y pared son 192 °C y 560 °C respectivamente⁽⁹⁾, mientras que grandes excesos de Te (baja solubilidad de Cd y Te sobre el sustrato) son encontrados para temperaturas de

92 C y 425 C respectivamente.^(9,18)

3) por otra parte, el sustrato debe estar a una temperatura tal que permita que las partículas que se adhieran a él tengan oportunidad de reacomodarse, permitiendo así una mayor cristalinidad y homogeneización de la película delgada. Esta temperatura, sin embargo, es inicialmente desconocida, y depende de las condiciones generales del experimento. Menezes⁽¹⁾ reporta valores de 100-250 °C y 500-600 °C para las temperaturas de sustrato y pared respectivamente, como las más adecuadas para obtener películas delgadas de CdTe de baja resistividad, mientras que temperaturas menores que 100 °C para el sustrato dan como resultado películas con alta resistividad.

4) finalmente hay que mencionar la importancia vital que representan el grado de las condiciones de vacío y limpieza en que se lleve a cabo el experimento, y diremos en este aspecto que, entre más alto sea el grado de vacío y limpieza, más confiable serán los resultados de nuestros experimentos posteriores. En nuestro caso, para eliminar cualquier residuo del crecimiento anterior, la cámara de evaporación fue precalentada al vacío antes de cargar el sistema con el polvo de CdTe para el nuevo crecimiento. Además, se utilizó polvo de CdTe en granos de tamaño relativamente grande ($\sim 10^{-3}$ mm) de manera que se minimizara la dificultad en la evacuación del aire en el interior del polvo, ya que se han reportado incrementos en la presión de la cámara de evaporación durante el instante que dura la evaporación⁽¹⁾, y son atribuidos al aire que queda atrapado entre el polvo de CdTe cuando este es de granos muy

finos. Por último, se utilizaron tiempos de evacuación previos de la cámara de 24 horas para asegurar un mejor vacío inicial ($\sim 10^{-6}$ torr).

Propiedades Estructurales:

1) para determinar la estructura de las películas delgadas, se prepararon muestras de ellas que se sometieron a la Difracción de Rayos X, utilizando un sistema giratorio para disminuir orientaciones falsas debidas a la colocación de la muestra en el portamuestras del aparato. Se obtuvieron patrones de difracción correspondientes a dos situaciones: a) tal y como las muestras salieron del proceso de crecimiento y b) después de 1h de recocido a una temperatura de 375°C y bajo un flujo constante de nitrógeno puro para evitar la oxidación o cualquier otra contaminación no deseada en la muestra.

2) también se utilizó microscopía electrónica de transmisión para determinar el tamaño de grano en las películas, parámetro que sabemos es una variable de importancia dentro de las propiedades de conducción eléctrica en los materiales policristalinos.

3) el espesor de la muestra fue determinado utilizando la técnica de reflectometría, y los resultados se muestran en la siguiente sección.

Propiedades Eléctricas:

1) **contactos eléctricos:** la fabricación de buenos contactos eléctricos es una tarea de importancia para la medición de las propiedades eléctricas, ya que de la calidad de estos depende en gran manera la buena recolección de los datos experimentales posteriores.

La obtención de estos contactos consta de varias etapas: en nuestro caso, el primer paso es evaporar una capa delgada de In en cada uno de los sitios donde se requiere un contacto eléctrico sobre la muestra, y para esto se coloca sobre la muestra un mascarilla de aluminio con la configuración de la Fig. 5a, quedando finalmente un diseño muestra-mascarilla como en la Fig. 5b. listo para recibir una capa de In sobre la superficie.



Fig. 5

La evaporación del In se lleva a cabo dentro de una campana con un vacío de 10^{-8} torrs. El segundo paso es colocar los alambres de cobre sobre la capa de In y fijarlos mediante puntos de pintura de plata. Una vez hecho esto, la muestra está lista para ser montada en el sistema de mediciones.

2) medidas de voltage vs corriente: esta medida es la primera a realizar sobre la muestra, ya que nos da información sobre la calidad de los contactos realizados. El sistema utilizado es el conocido circuito de la ley de Ohm.

3) medidas de Resistencia vs Temperatura: esta medida es muy importante, porque a partir de ella podemos conocer parámetros de la muestra tales como la conductividad y la energía de activación. Para llevar a cabo estas medidas, la muestra se monta sobre el dedo frío de un criostato, y se construye un circuito para recolectar datos de resistencia en función de la temperatura. La variación de la temperatura se lleva a cabo agregando nitrógeno líquido a la caja interior del criostato al cual se adapta el dedo frío, y después se deja que este se evapore libremente para asegurar mediciones con el sistema en equilibrio; cuando el sistema llega a la temperatura ambiente, este se empieza a calentar lentamente con la ayuda de un calefactor de resistencia dentro de la caja interior del criostato. Esta medida es indispensable que se haga al vacío, para evitar que la muestra se oxide o contamine al subir la temperatura, o con el vapor de agua que se pueda condensar al bajar la temperatura.

Un comportamiento típico de la conductividad en semiconductores es como el que se muestra en la Fig. 6.

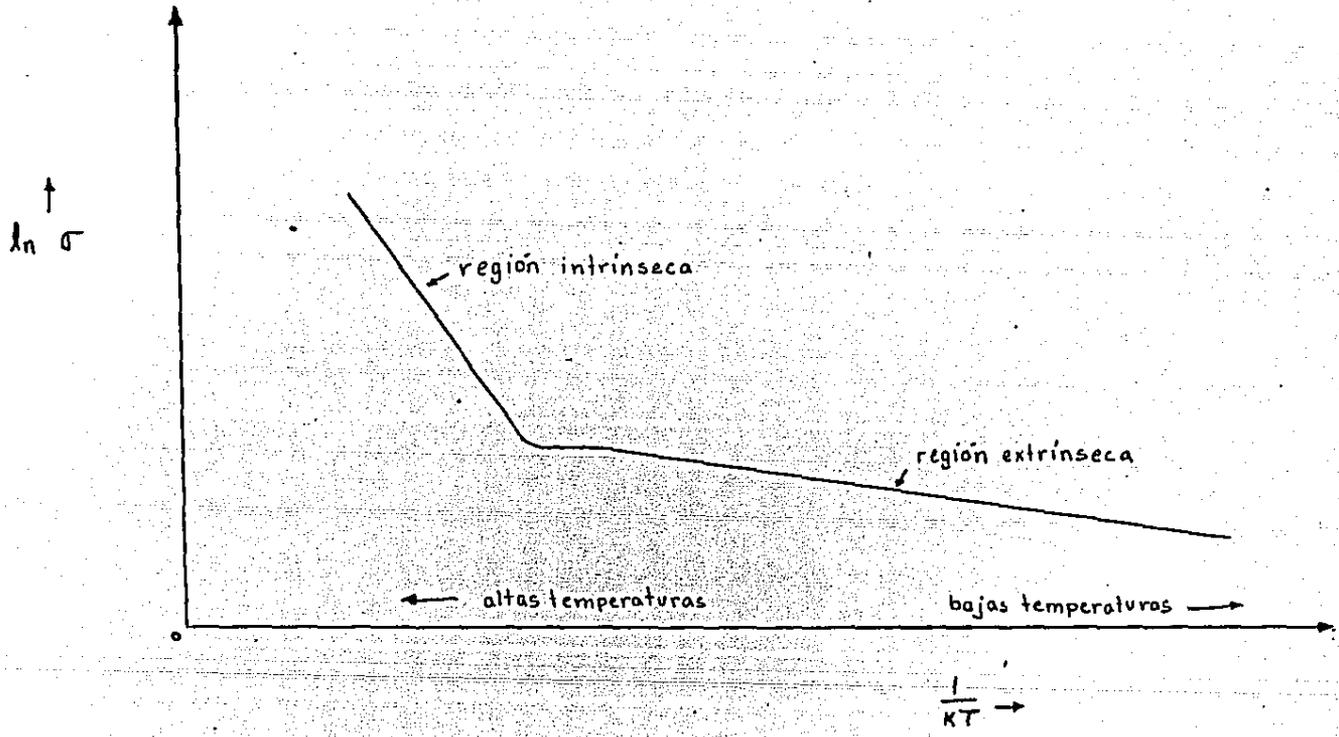


Fig. 6

25

De la gráfica anterior presente en la literatura sobre transporte eléctrico en semiconductores⁽²⁰⁾, se puede observar lo siguiente: existen dos regiones diferentes en el comportamiento de la conductividad; a bajas temperaturas el logaritmo de la conductividad tiene una pendiente baja debido a que corresponde a temperaturas en las que generalmente sólo se excitan los niveles de impurezas existentes debajo de la banda de conducción o sobre la banda de valencia, y a altas temperaturas el logaritmo de la conductividad tiene una pendiente grande, debido a que a estas temperaturas ocurre la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. En general, la conductividad total de un semiconductor está formada por las contribuciones de las dos regiones, y se establece mediante la relación:

$$\sigma_t = \sigma_{o1} \exp\left(-\frac{E_1}{2kT}\right) + \sigma_{oo} \exp\left(-\frac{E_o}{2kT}\right)$$

donde los subíndices 1, o corresponden a las regiones intrínsecas y extrínsecas respectivamente.

d) movilidad macroscópica de los electrones: estas medidas fueron hechas para obtener la movilidad electrónica macroscópica en las muestras, es decir, la movilidad promedio de los portadores de carga, debida a la superposición de los diversos procesos de dispersión que ocurren en la estructura de la muestra. En realidad en este experimento medimos el tiempo

de tránsito T_t de los portadores de carga que son creados en un punto y recolectados en otro, y a partir de esto, podemos conocer la movilidad macroscópica μ_m . El proceso fundamental es el siguiente: mediante un haz instantáneo de luz de alta intensidad (ultravioleta en nuestro caso) se crean nuevos portadores de carga al excitar una región de la muestra (punto contacto A), y estos son recolectados en otro punto de la muestra (punto contacto B) el cual se encuentra a una diferencia de potencial ΔV_0 con respecto al primer punto. La señal recolectada es pasada por un amplificador para obtener una señal de amplitud adecuada, y finalmente es enviada a un analizador digital de señales, en el cual se obtiene una señal estadística de la señal inicial obtenida de la muestra.

Durante el trayecto desde un electrodo hasta el otro, los electrones libres (creados en el primer electrodo) van produciendo una variación en el campo eléctrico original creado por la diferencia de potencial ΔV_0 . Esta variación es instantánea, es decir, el campo eléctrico es influenciado desde el mismo momento de la creación de los electrones libres en el primer electrodo. Así, de acuerdo a la observación hecha por Maxwell⁽²⁾, esta variación en el campo eléctrico producirá una corriente de desplazamiento en el interior de la muestra, y esta corriente será inmediatamente detectada por un medidor externo. Si consideramos que el paquete de electrones libres creados se comporta como un frente plano de amplitud muy pequeña comparada con la distancia entre los electrodos, entonces se esperaría que

la corriente de desplazamiento se hiciera cero en el mismo instante en que este frente de electrones llegase al segundo electrodo. Esto sin embargo no es así. El paquete de electrones se espera que en realidad se comporte como una curva gaussiana que viaja a través de la muestra. Es por eso (debido a la amplitud finita de la curva gaussiana) que la corriente de desplazamiento no se va a cero drásticamente, sino en una forma mas bien suave. Otro fenómeno que afecta a este proceso es el atrapamiento de carga por recombinación de electrones o por atrapamiento de electrones en las fronteras de grano. Cuando el tiempo de atrapamiento (tiempo tras el cual la carga creada se ha reducido a un porcentaje específico determinado) es menor o igual al tiempo esperado de tránsito de los electrones, sucede que la corriente de desplazamiento se acerca a cero en una forma tal (muy suavemente) que es prácticamente imposible determinar el momento real en que la corriente se hace cero (momento en que el frente de electrones llega al segundo electrodo).

Tomando en cuenta las observaciones anteriores, podemos establecer que el tiempo durante el cual se registra una corriente a través de los dos electrodos representa el tiempo de tránsito T_t de los electrones en la muestra. En la Fig. 7 se muestra el circuito utilizado en este experimento.

En este caso se aprovechó la memoria del analizador digital de señales para realizar una serie de veces continuas el mismo experimento con la misma muestra, de modo que los resultados finales fueran realmente promedios estadísticos. Además se realizó varias veces el experimento con la misma

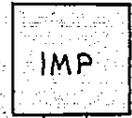
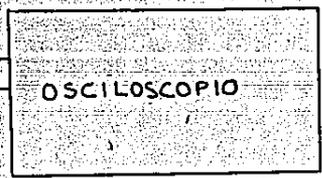
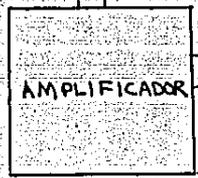
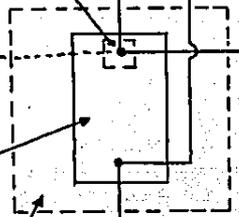
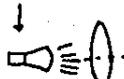
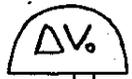
agujero de la mascarilla
sobre un punto
contacto

luz ultravioleta
en pulsos

lente

muestra

mascarilla



29

Fig. 7

muestra pero con diferentes valores del voltaje acelerador, para tener una idea de la precisión de los resultados.

La movilidad macroscópica está relacionada con el tiempo de tránsito T_t mediante la ecuación

$$\mu = \frac{d^2}{V T_t}$$

donde d es la distancia entre los electrodos (puntos contacto)

y V es el voltaje aplicado entre ellos.

RESULTADOS

Presentemos en primer lugar los parámetros de crecimiento de las películas delgadas, lo que nos será de gran ayuda cuando interpretemos los resultados de las mediciones hechas sobre ellas.

En la Tabla I se presentan para referencia las cuatro muestras cuyos parámetros de crecimiento están distribuidos de manera que facilitarán la interpretación de los resultados.

Tabla I

muestra	Ts (sustrato)	Tp(pared)	Tf(fuente)	P (presión)
1	446 °C	495 °C	1050 °C	2×10^{-8} torr
2	330 °C	494 °C	1043 °C	2×10^{-8} torr
3	270 °C	495 °C	1047 °C	2×10^{-8} torr
4	205 °C	500 °C	1060 °C	2×10^{-8} torr

SIMBOLOGIA

- M1 = muestra #1 normal.
- M1R = muestra #1 con tratamiento térmico (1h 375 °C)
- M2 = muestra #2 normal
- M2R = muestra #2 con tratamiento térmico (1h 375 °C)
- M3 = muestra #3 normal
- M3R = muestra #3 con tratamiento térmico (1h 375 °C)
- M4 = muestra #4 normal
- M4R = muestra #4 con tratamiento térmico (1h 375 °C)

Propiedades Estructurales:

En las Figs. 8-15 se muestran los espectros de difracción obtenidos de las muestras en ambos estados (normal y tratadas).

Como vemos, los patrones de difracción obtenidos indican que las películas de CdTe son policristalinas tanto las normales como las tratadas térmicamente, y de acuerdo con las distancias interplanares de los picos principales, todas las películas tienen una estructura cúbica del tipo de la zinc-blenda, Fig 16. El hecho de que las películas delgadas sean policristalinas desde el momento en que son crecidas es por sí mismo un resultado interesante, porque nos da información acerca del mecanismo de crecimiento de la estructura cristalina.

Las muestras M₁, M_{1R}, M₂, M_{2R}, M₃, y M_{3R} crecieron con una orientación preferencial en la dirección $\langle 111 \rangle$ y con una distancia interplanar $d = 3.73 \text{ \AA}$, mientras que las muestras M₄, y M_{4R} tienen una orientación preferencial en la dirección $\langle 220 \rangle$ con una distancia interplanar $d = 2.285 \text{ \AA}$. Lo anterior se deduce de la desviación que presentan los porcentajes de altura de los picos $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ y $\langle 311 \rangle$ de nuestras muestras, con respecto a los porcentajes 100%, 60% y 30% de los picos $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ y $\langle 311 \rangle$ respectivamente de un patrón de difracción de CdTe en polvo.

De las mismas figuras vemos que en las muestras M₁, M₂ y M₃ el tratamiento térmico a 375 °C durante 1h tuvo como efecto el hacer más nítidos los picos preferenciales con respecto a la

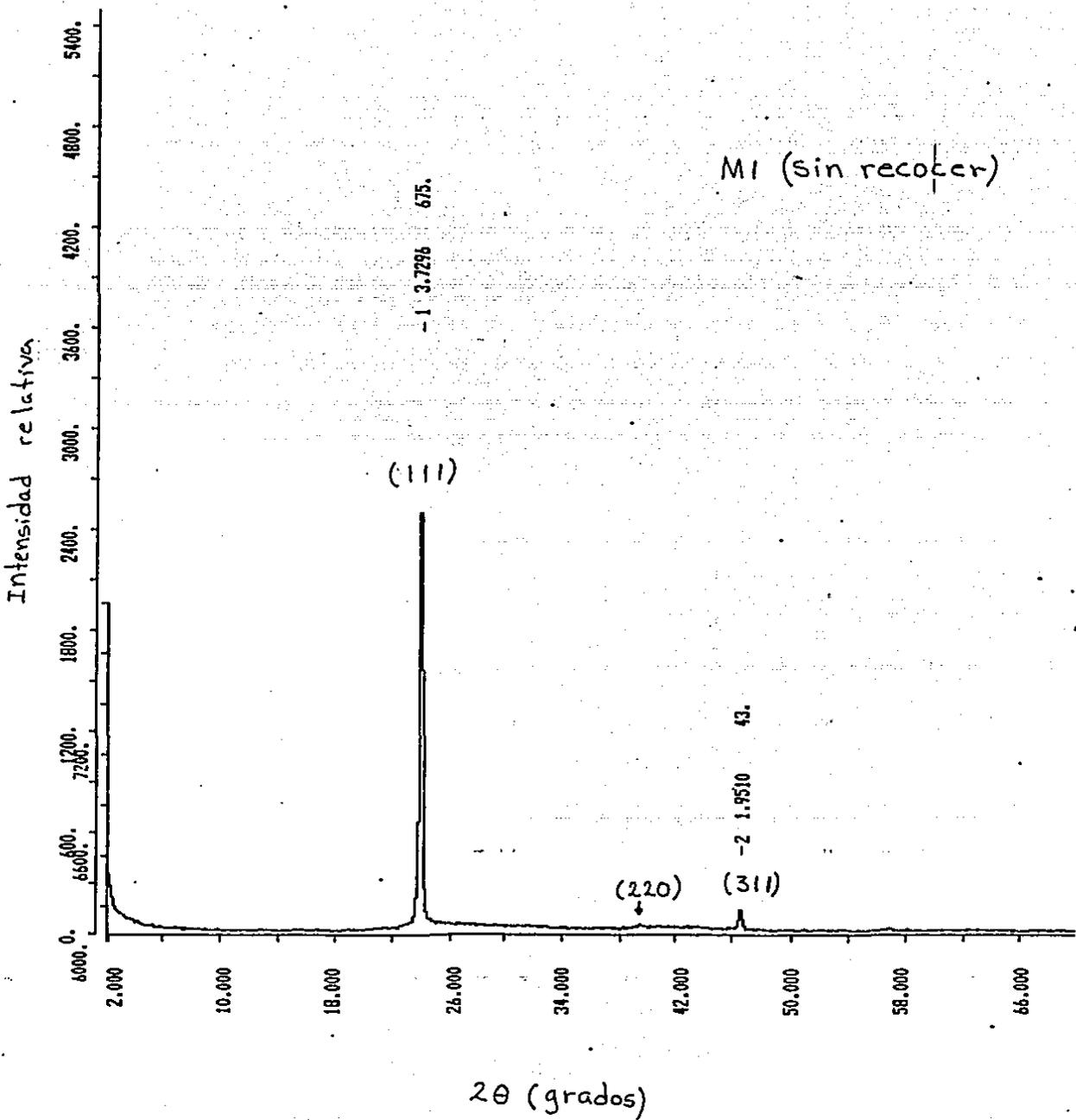


Fig. 8

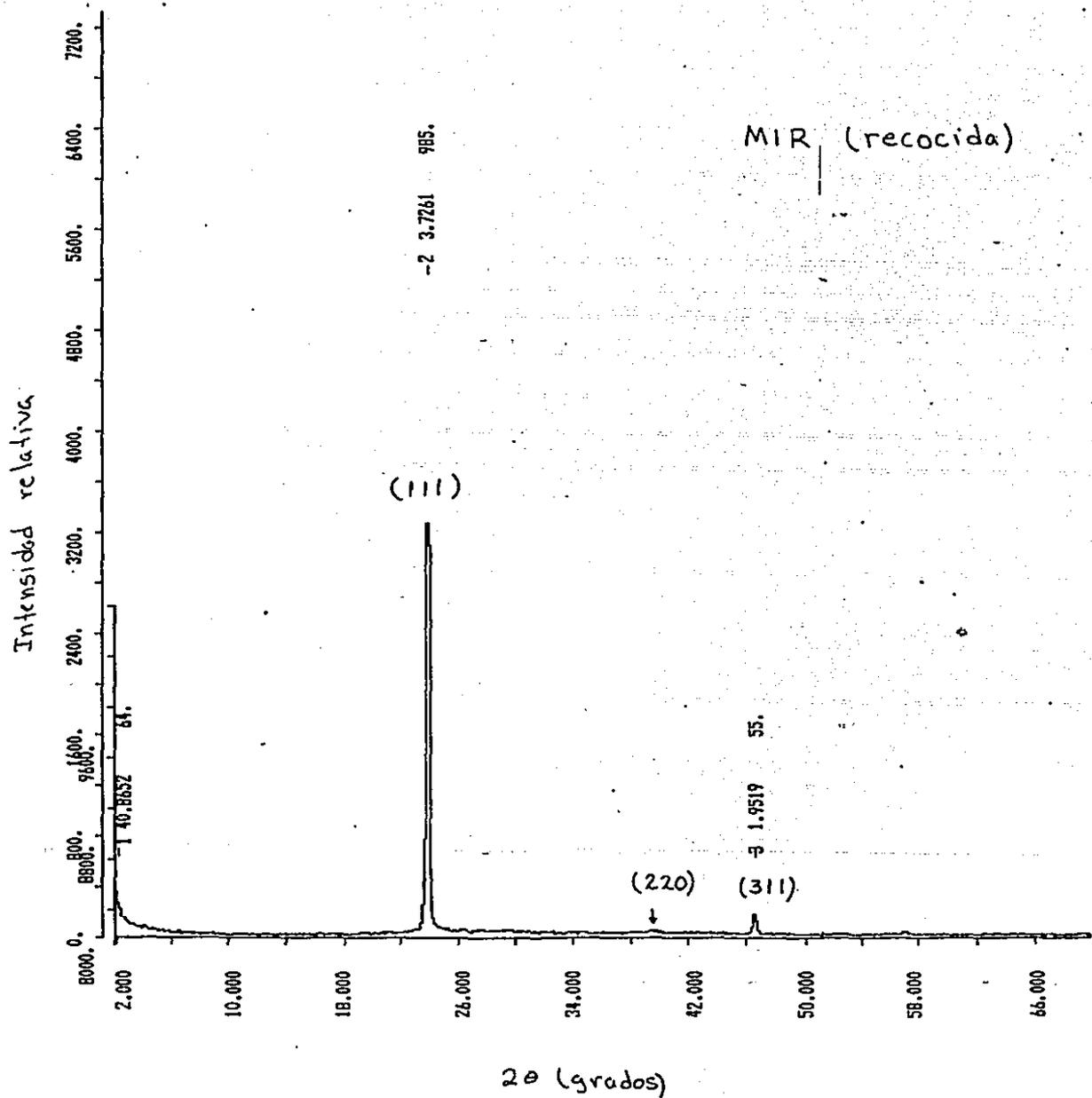
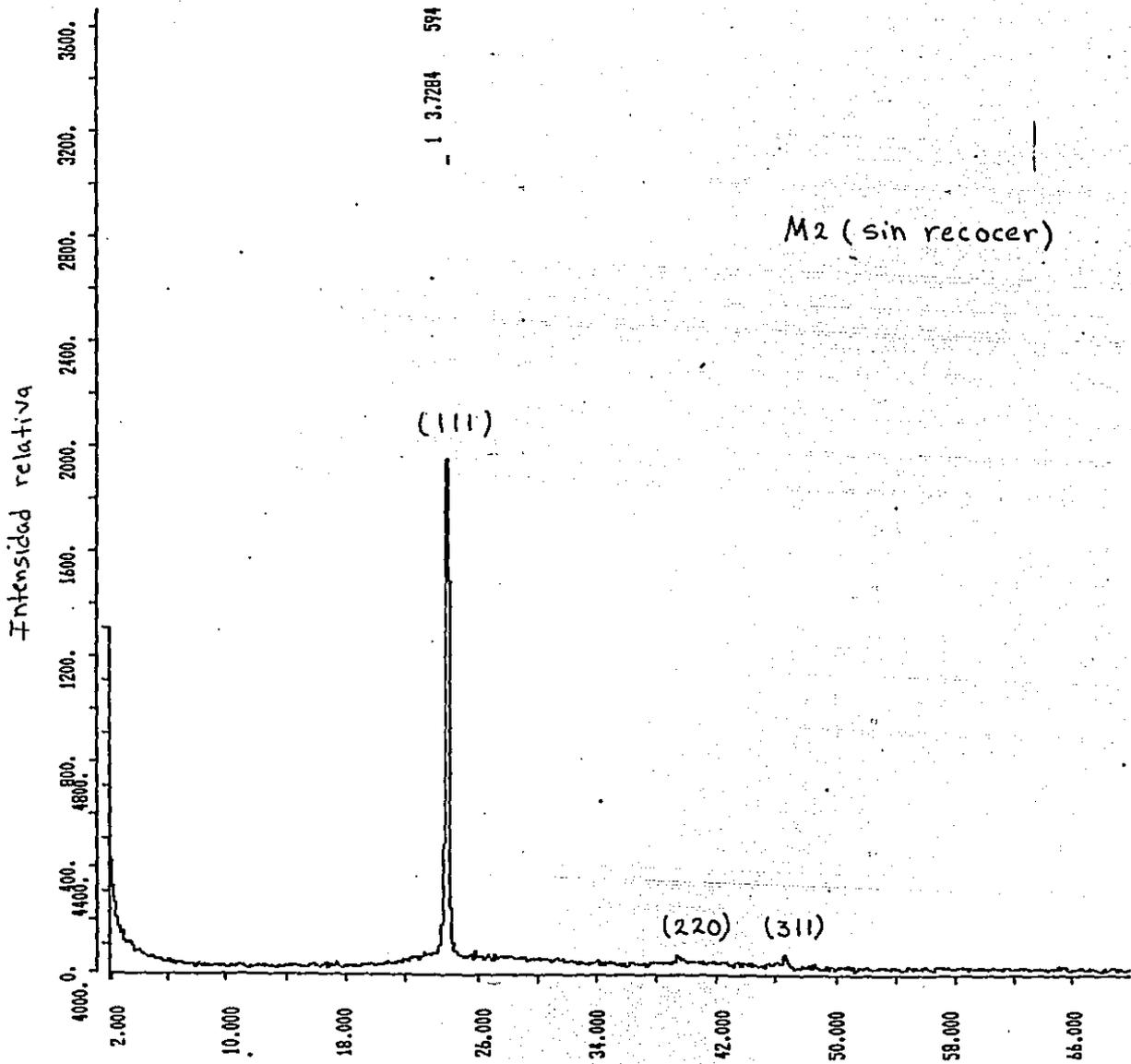


Fig. 9



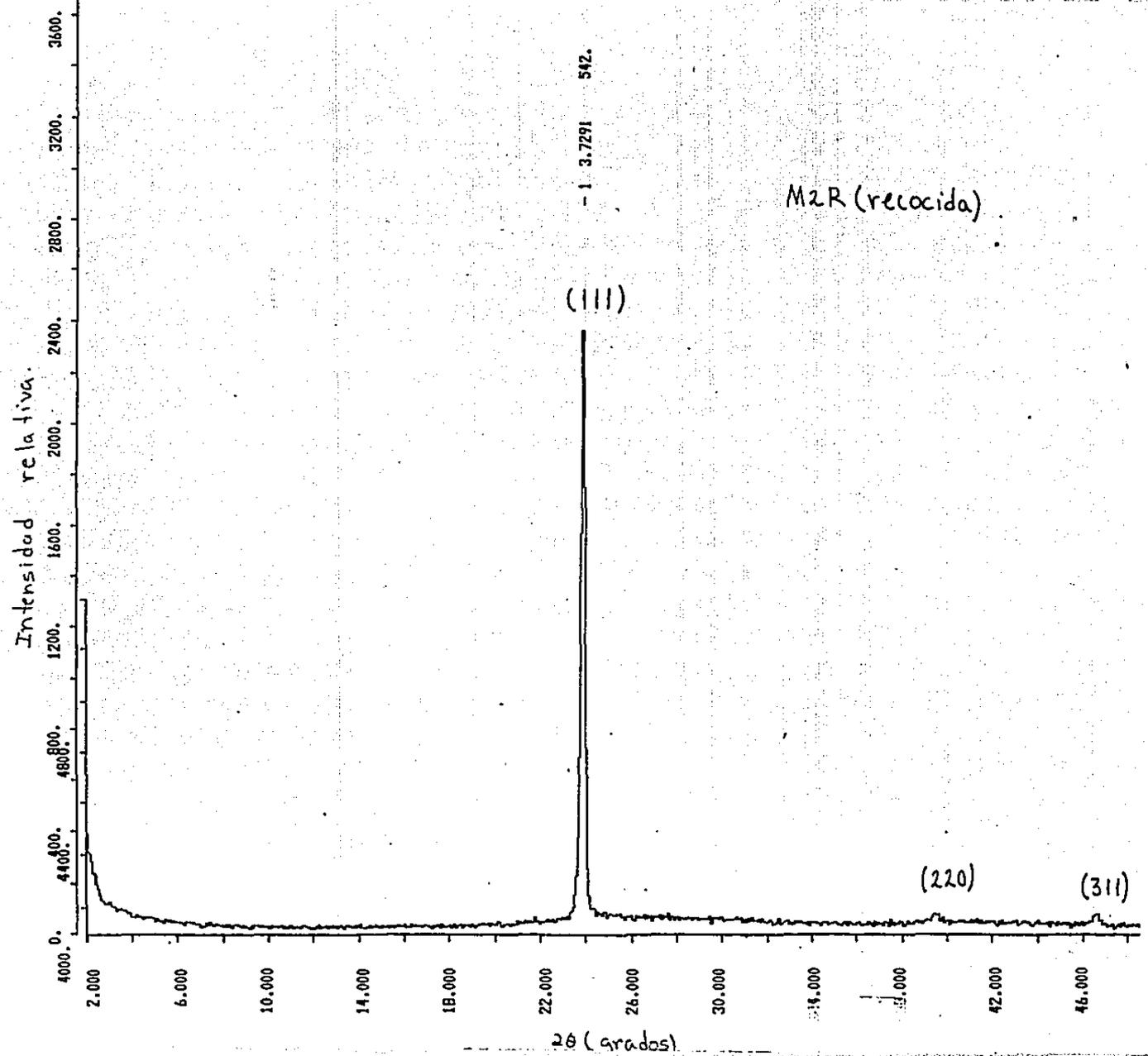
2θ (grados)

35

Fig. 10

36

Fig. 11



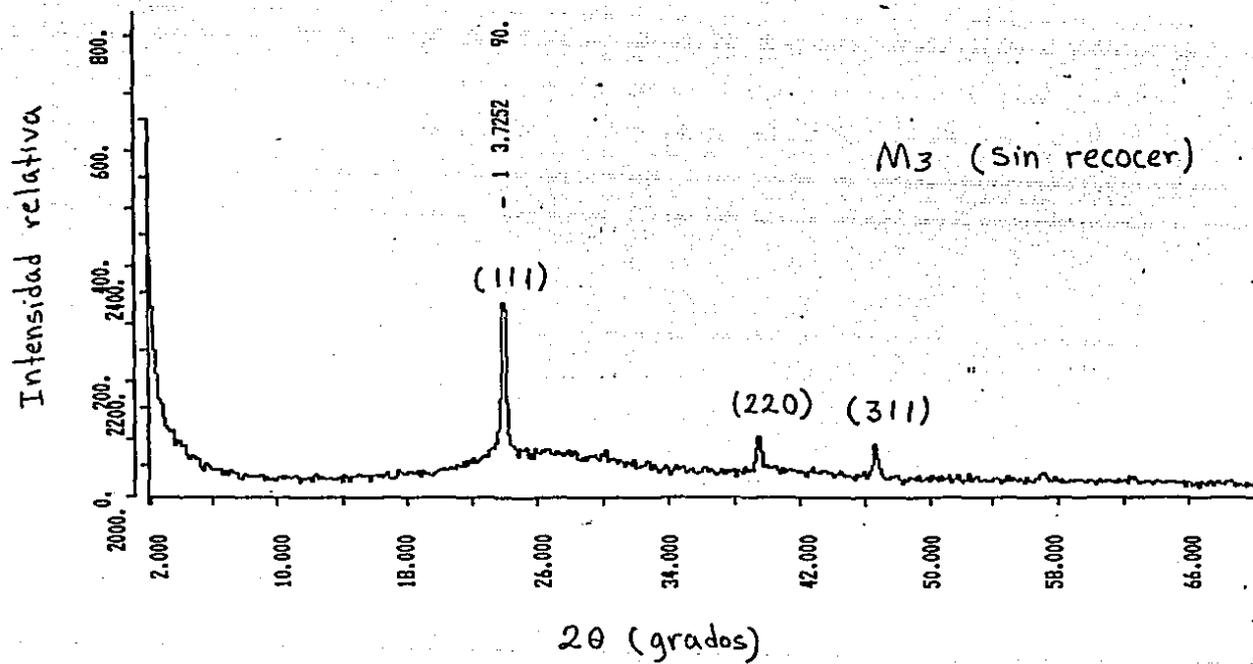


Fig. 12

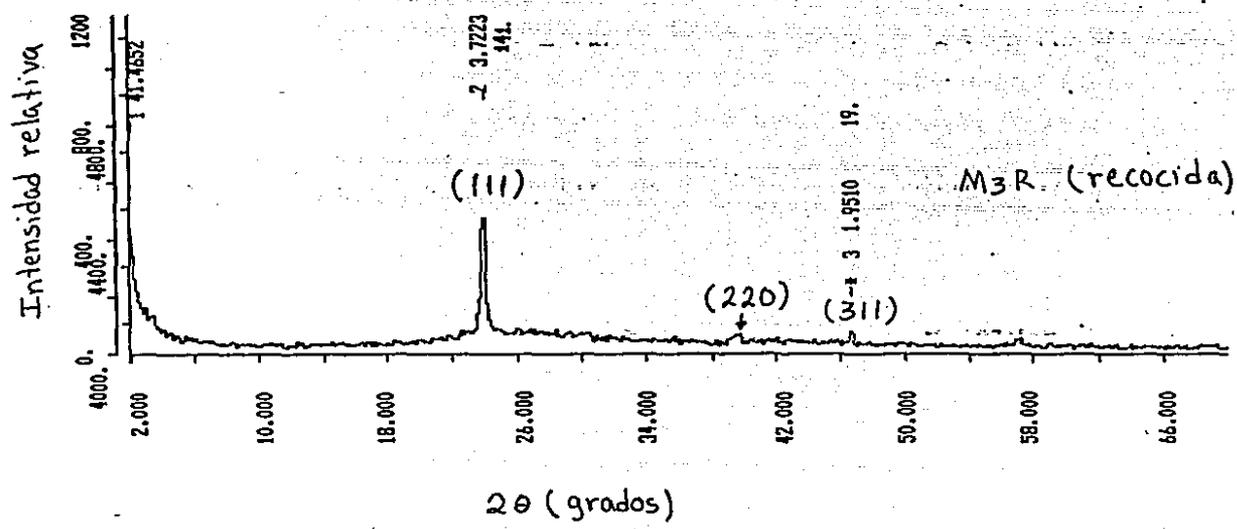


Fig. 13

Intensidad relativa.

M4 (Sin recocer)

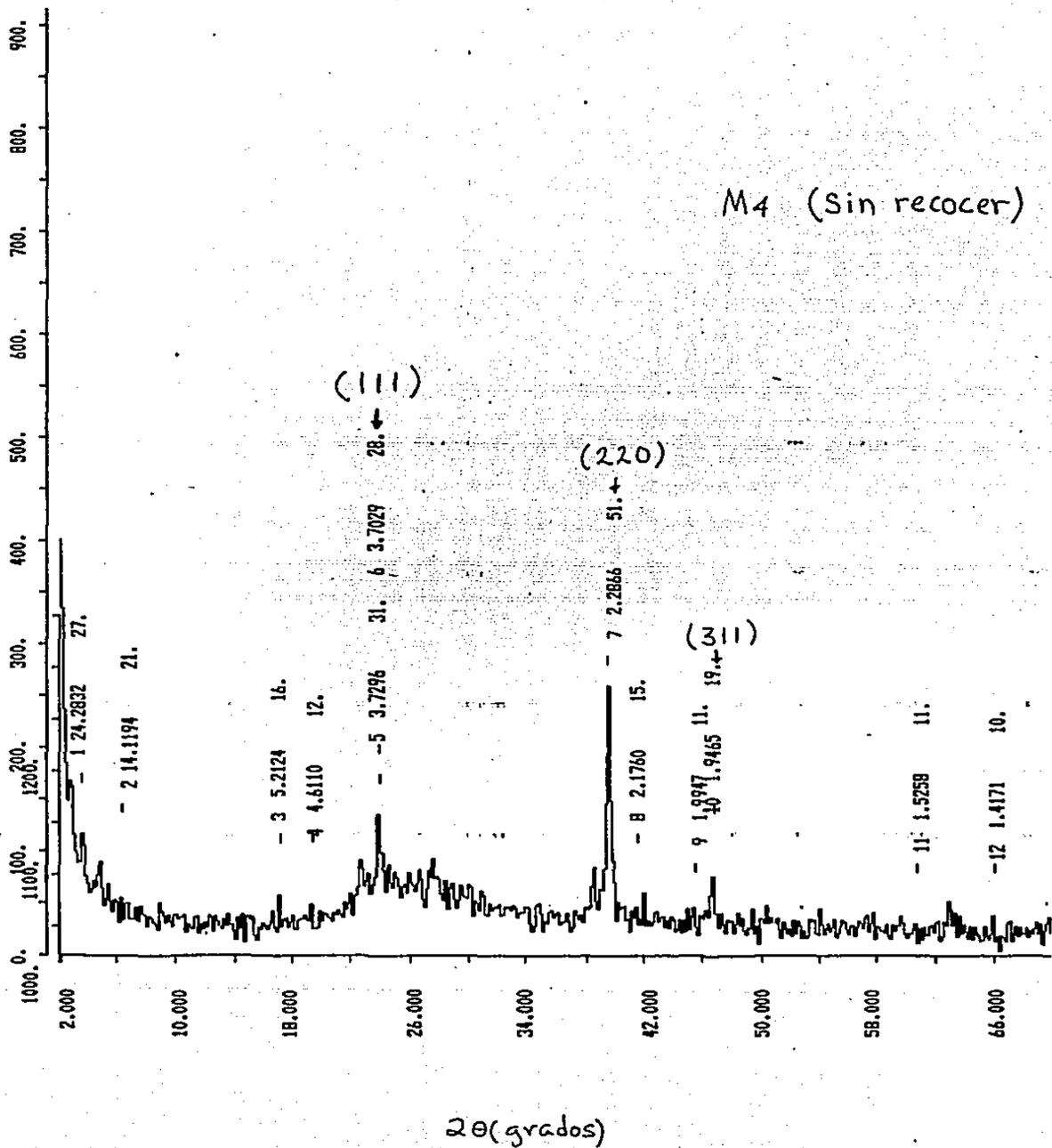


Fig. 14

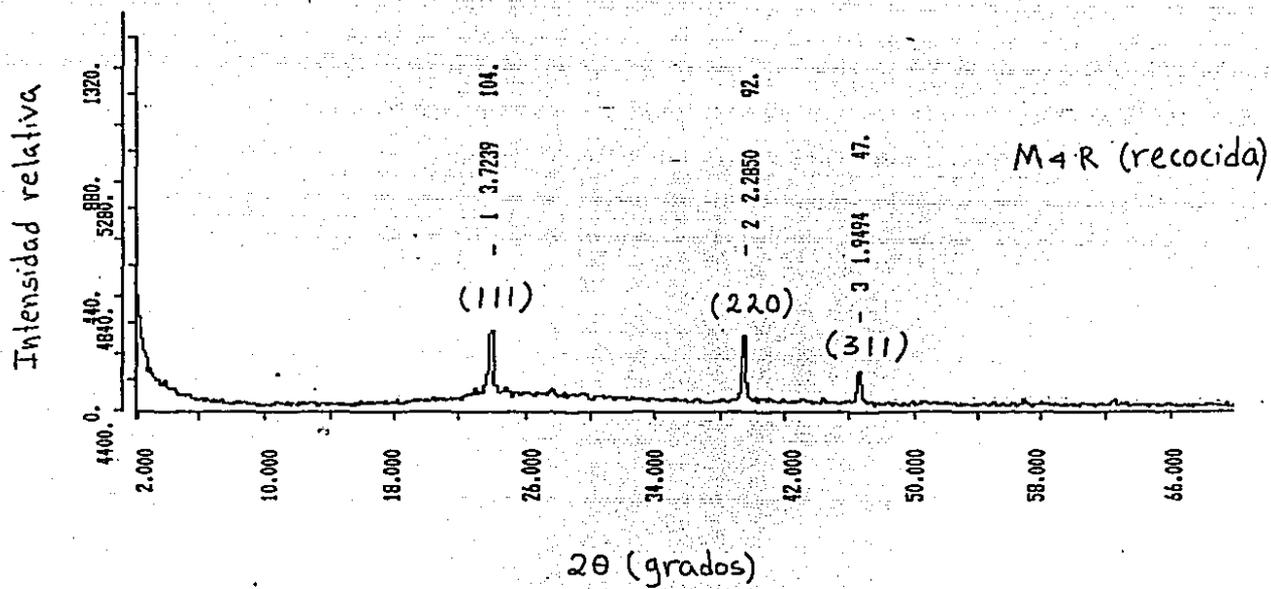


Fig. 15

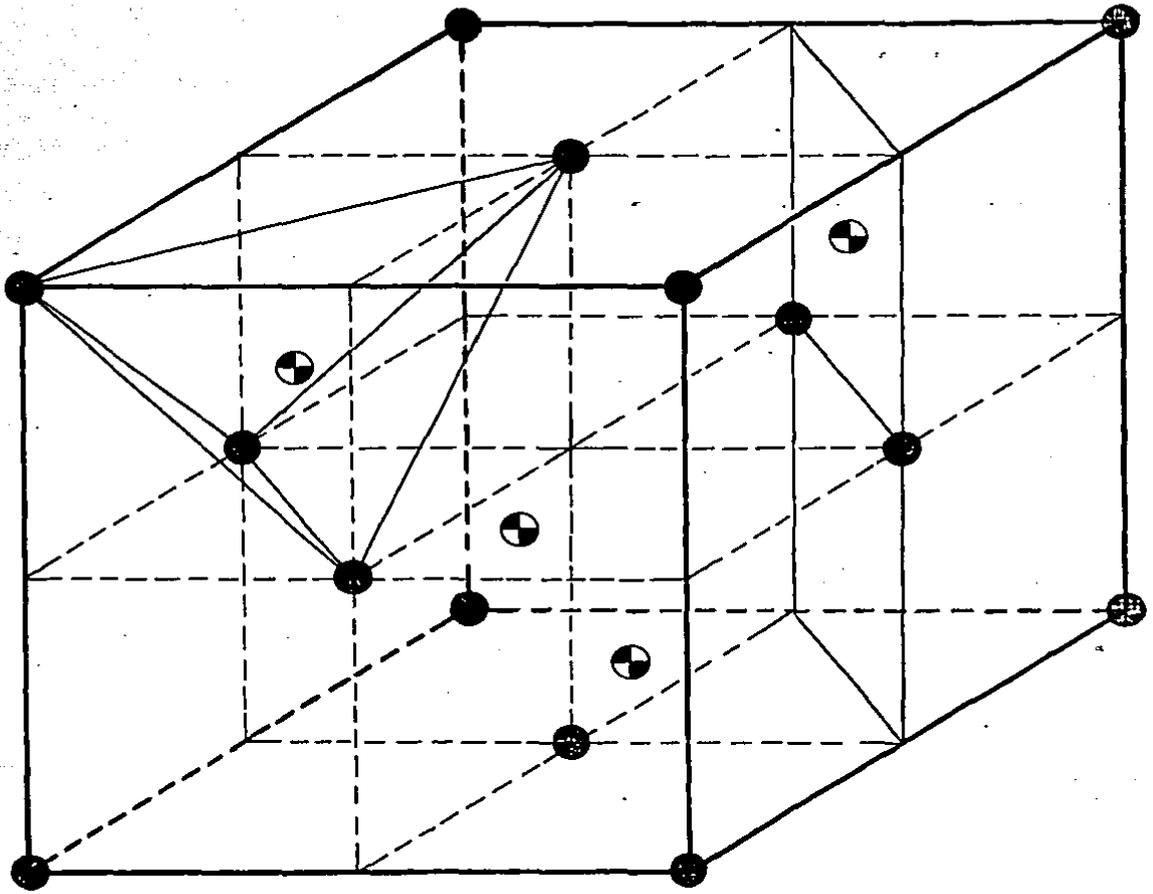


Fig. 16

línea base del patrón, pero en general se conservaron sus características anteriores. En la muestra M4, sin embargo, el tratamiento equilibró las intensidades relativas de los picos $\langle 111 \rangle$ y $\langle 220 \rangle$, pero manteniendo aun preferencia en la dirección $\langle 220 \rangle$.

Estos resultados se entienden si consideramos que a altas temperaturas de sustrato (muestras 1 a la 3), las moléculas de gas que se condensan sobre la superficie del sustrato tienen suficiente energía para reacomodarse e iniciar la formación de los planos más estables, es decir, los planos (111), mientras que a bajas temperaturas de sustrato (muestra 4), las moléculas que se condensan sobre la superficie del sustrato tienen menos energía y por lo tanto no pueden efectuar largos movimientos de reacomodo. Esto nos explicaría el por que de la disminución en el porcentaje de planos (111) paralelos a la superficie del sustrato. Y si consideramos que los planos (220) presentan la segunda intensidad más alta en el patrón de difracción de rayos X de CdTe, entonces sería de esperar que al disminuir la proporción de los planos (111), aumente la proporción de planos (220) paralelos a la superficie del sustrato. De ahí que, cuando la película #4 se somete a un recocido, la proporción de planos (111) aumenta (debido a que se le suministra energía para que los átomos puedan reacomodarse en planos más estables, es decir, aquellos con una mayor densidad de enlaces atómicos).

Menezes⁽¹⁾ reportó una dificultad para obtener patrones de difracción en películas de CdTe crecidas bajo esta misma técnica cuando estas estaban en condiciones normales (sin tratamiento

térmico), y los patrones de difracción de las películas tratadas térmicamente señalaron la existencia de una estructura hexagonal en todas ellas, Fig. 17.

T.H. Myers et al ⁽¹⁰⁾ reportaron resultados sobre películas de CdTe crecidas con una técnica diferente (haces moleculares); señalan que todas sus películas producen patrones de difracción aún sin el tratamiento térmico y que todas ellas tienen una estructura cúbica (zinc-blenda), aunque reportan la existencia de picos correspondientes al Te, lo cual indica que además de la matriz de CdTe existen pequeños cristales de Te.

En nuestro trabajo se encontró que todas las películas presentan una estructura cúbica (zinc-blenda) aún antes del tratamiento térmico, y además no se encontraron evidencias de la fase hexagonal del Te. Esto se debería a que en aquellas películas que pudieran tener un exceso de Te , este se encuentra en un estado amorfo; aunque aún no se tienen resultados sobre el exceso de Te en las películas crecidas en este trabajo.

Mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión fué posible obtener micrografías que muestran también que todas las películas de CdTe son totalmente policristalinas, tal y como se esperaba a partir de los análisis de rayos X.

La tabla II muestra los promedios obtenidos para el tamaño de grano y el espesor en las películas, y las Figs. 18-21 muestran las micrografías obtenidas.



MI
(sin recocer)



MI.F.
(recocido)

Fig. 6.13



M2
(sin recocer)



M2F
(recocido)

Fig. B 19

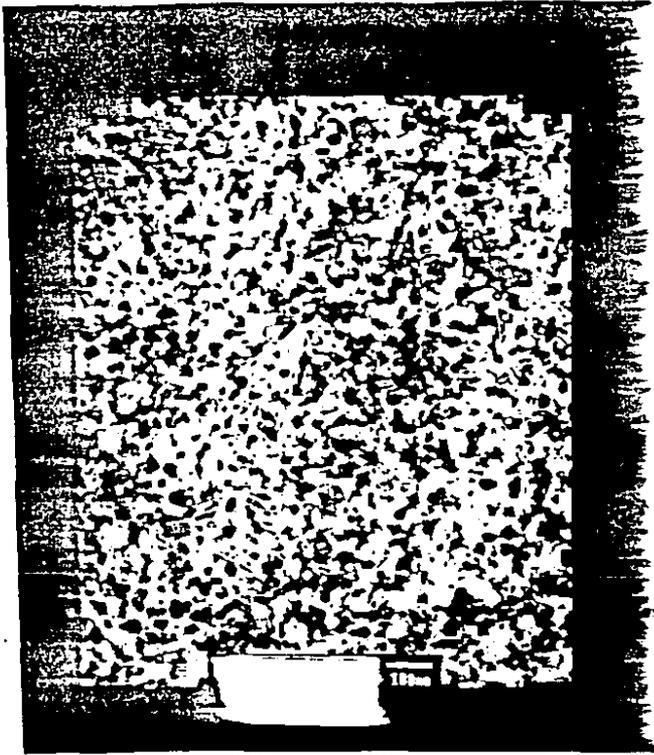


M3
(sin recocer)



M3R
(recocida)

Fig 120

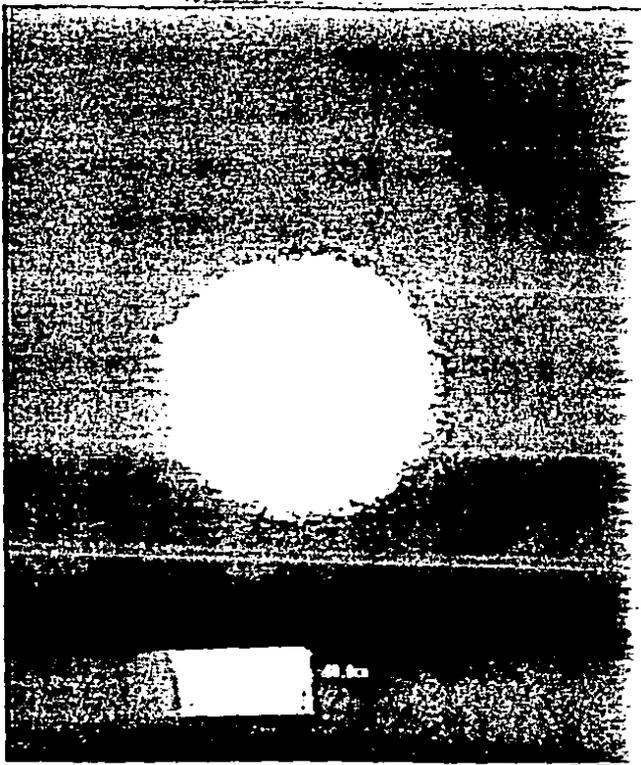


M4
(sin recocer)



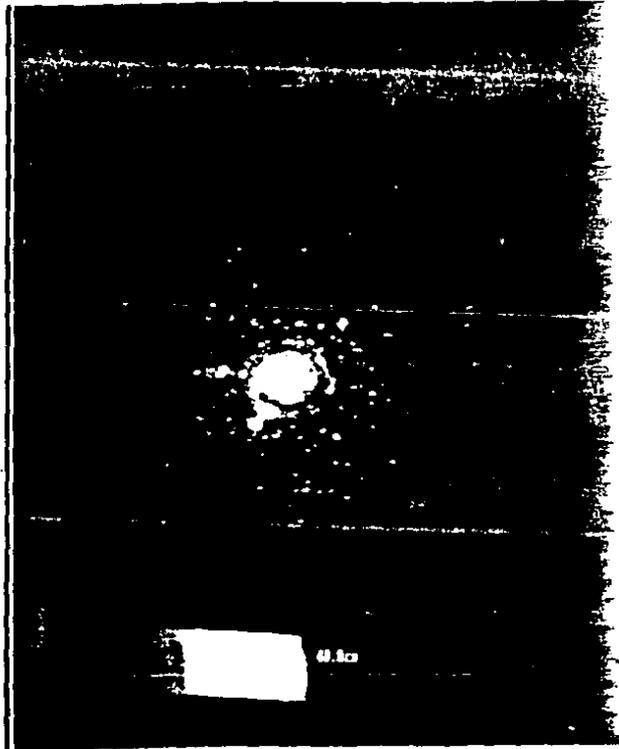
M4 F.
(recocer)

Fig. 21



M4

(510. 10000x)



M4F

10000x

Fig. 22

Tabla II

muestra	tamaño de grano promedio (nm)	espesor
M ₁	134	185
M _{1R}	147	185
M ₂	98	161
M _{2R}	160	161
M ₃	111	141
M _{3R}	118	141
M ₄	65	180
M _{4R}	260	180

Como se puede ver en las figuras , el tamaño de grano se incrementó como consecuencia del tratamiento térmico, algo que era de esperarse en estas muestras; sin embargo, ocurrió algo realmente interesante :el tamaño de grano más grande fue para la muestra M_{4R}, es decir, para aquella muestra que había crecido con una orientación preferencial en la dirección $\langle 220 \rangle$. Como se puede ver también en la Fig. 23., los patrones de difracción de electrones de la muestra #4 señalan el crecimiento de los granos cristalinos cuando esta muestra fue recocida.

En películas delgadas de CdTe crecidas con la técnica de transporte de vapor por espacio reducido, se ha reportado⁽¹¹⁾ el comportamiento del tamaño de grano con respecto a la presión de argón en la cámara de evaporación. Una correlación hecha en ese trabajo muestra que el tamaño de grano más grande en esas películas correspondió a aquella muestra en la que existía un

mínimo con respecto a la orientación preferencial de crecimiento más estable, es decir, aquella en la que disminuyó el porcentaje de planos (111) paralelos a la superficie del sustrato y aumento el porcentaje de planos (220) . Dicho comportamiento fué explicado en base a la energía y al flujo con que arrivaban las moléculas del gas al sustrato. En ese trabajo se mantuvo constante la temperatura de sustrato y lo que se varió fué la presión de argón.

En el estudio del comportamiento del tamaño de grano con la temperatura de sustrato, en nuestro trabajo se encontró algo similar: el tamaño de grano más grande correspondió a la película que tenía una orientación preferencial en la dirección <220> (mínimo con respecto a la dirección <111>), aunque este tamaño de grano grande se encontró sólo cuando esta muestra (num. 4) fué recocida. Esto se debería a que la temperatura de sustrato para la muestra M₄ (sin recocer) no fué suficiente para permitir una migración atómica de recorrido libre largo. Sin embargo, cuando se le suministró suficiente energía mediante el recocido, el tamaño de grano aumentó de acuerdo a lo que se esperaba pensando en la hipótesis de que los planos (220) tienen una relación directa con el tamaño de grano.

De cualquier manera, es interesante notar que la aparición de una mayor cantidad de planos (220) paralelos a la superficie del sustrato está relacionado con un posible incremento en el tamaño de grano, lo cual como sabemos, repercutirá en las propiedades de transporte de las películas delgadas.

Propiedades Eléctricas:

1) corriente vs voltaje : las curvas de I vs V obtenidas indican que los contactos hechos sobre todas las muestras son completamente óhmicos en el rango de 0.5v a 200v y con corrientes observadas en el rango 10^{-8} amp. 10^{-8} amp. Inicialmente se probó con diferentes tipos de contactos, como el Acedac, el compuesto In-Ga y la pintura de plata, encontrándose que esta última presentaba una conducción mas óhmica al colocarse encima de una capa de In previamente evaporada sobre la película. Algunas curvas de esta medida se muestran en las Figs. 23-29, y como se puede notar, no se observan barreras de contacto en el rango en que se hicieron las mediciones.

2) Resistencia vs temperatura: en esta prueba se midió la resistencia de la muestra como función de la temperatura, y a partir de la relación $\rho = Ra_h/l$ se obtuvo la resistividad de la película para diferentes temperaturas (donde a, h y l son factores geometricos en la muestra). Las resistencias medidas estuvieron en el rango $10^7 \Omega$, $10^{10} \Omega$, con temperaturas desde -150°C hasta 133°C . Como podemos notar en las Figs. 30-37 el comportamiento exponencial de la conductividad ($\sigma = 1/\rho$) con la temperatura que predice la teoría se observa en forma mas pronunciada en las muestras recocidas. Además, se puede notar que en las muestras recocidas los datos tienden a

alinearse sobre rectas en ambas regiones (intrínsecas y extrínsecas), mientras que en las muestras no recocidas se observa una pequeña dispersión de los datos.

También se presenta la Tabla III, en donde se muestran los valores límites de la conductividad de las muestras.

Tabla III

	$\sigma \text{ min } (\Omega\text{-cm})^{-1}$	T min	$\sigma \text{ max } (\Omega\text{-cm})^{-1}$	T max
M ₁	5.86×10^{-6}	-100 °C	1.75×10^{-5}	110 °C
M _{1R}	2.15×10^{-5}	-100 °C	5.81×10^{-4}	110 °C
M ₂	7.04×10^{-6}	-100 °C	1.46×10^{-5}	110 °C
M _{2R}	1.83×10^{-5}	-100 °C	5.27×10^{-4}	110 °C
M ₃	5.60×10^{-6}	-100 °C	2.95×10^{-5}	110 °C
M _{3R}	1.29×10^{-5}	-100 °C	4.95×10^{-4}	110 °C
M ₄	6.25×10^{-6}	-100 °C	1.47×10^{-5}	110 °C
M _{4R}	1.60×10^{-5}	-100 °C	7.04×10^{-3}	110 °C

Lo primero que podemos notar es una correlación del siguiente tipo: en las muestras M₁, M₂ y M₃, la conductividad aumenta en aprox. un orden de magnitud (con referencia la temperatura de 110 °C) cuando estas son recocidas (M_{1R}, M_{2R} y M_{3R}), mientras que en la muestra M₄ el aumento es de aprox. dos ordenes de magnitud cuando esta es recocida (M_{4R}). En la tabla IV se presentan las energías de activación de las

$$y = -0.2181 + 0.1383x \quad R = 1.00$$

M1 (sin relocaler)

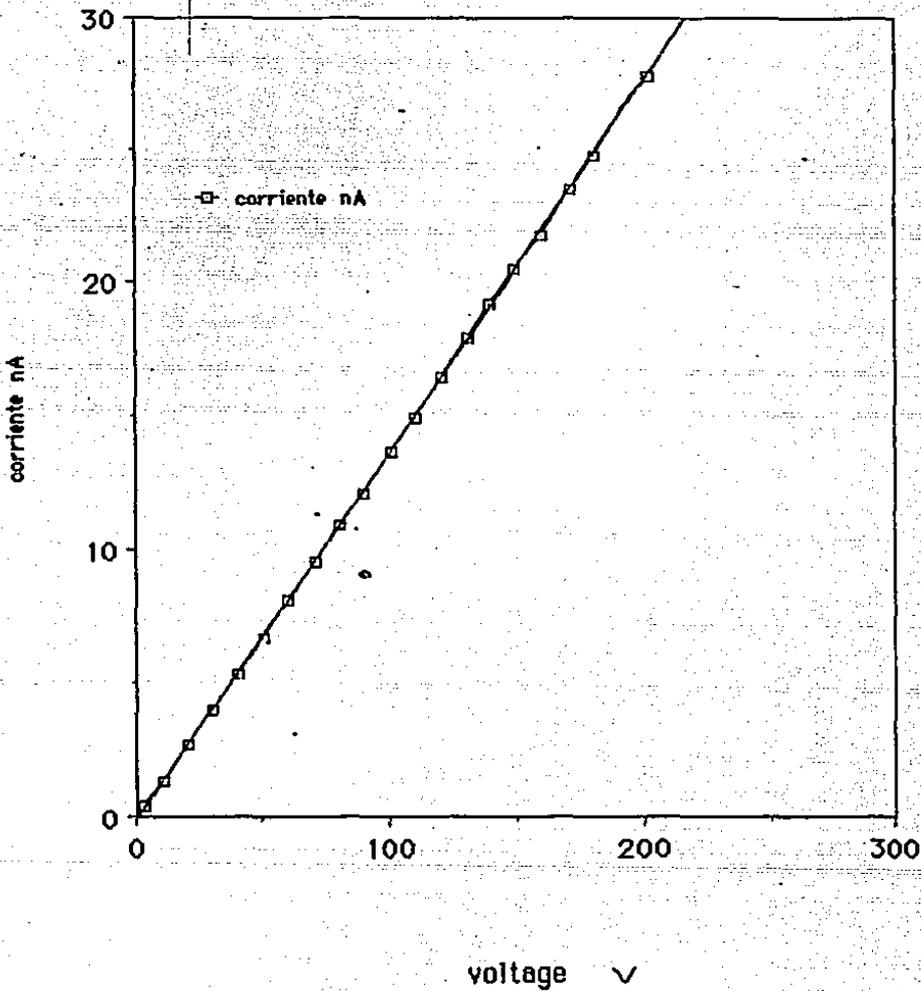


Fig. 23

$$y = -0.7181 + 0.2883x \quad R = 1.00$$

MIR (recocida)

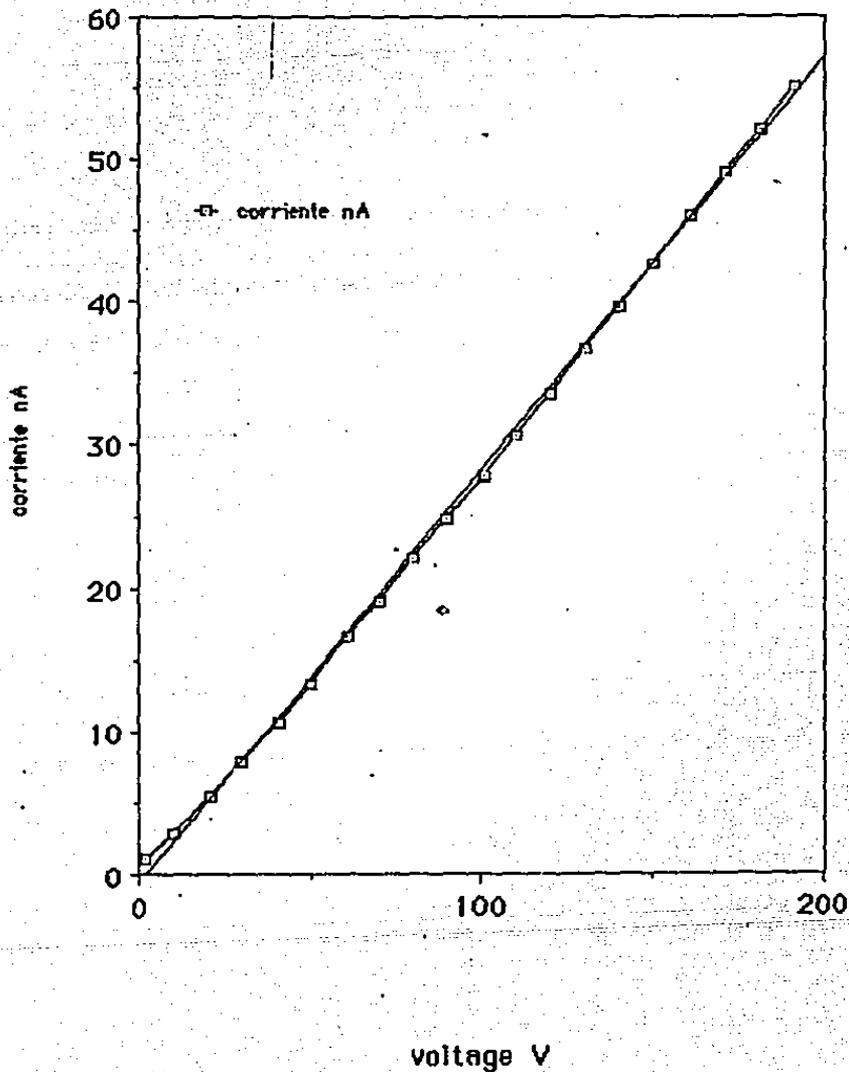


Fig. 24

$$y = 0.3936 + 0.0714x \quad R = 1.00$$

Mz R (recocida)

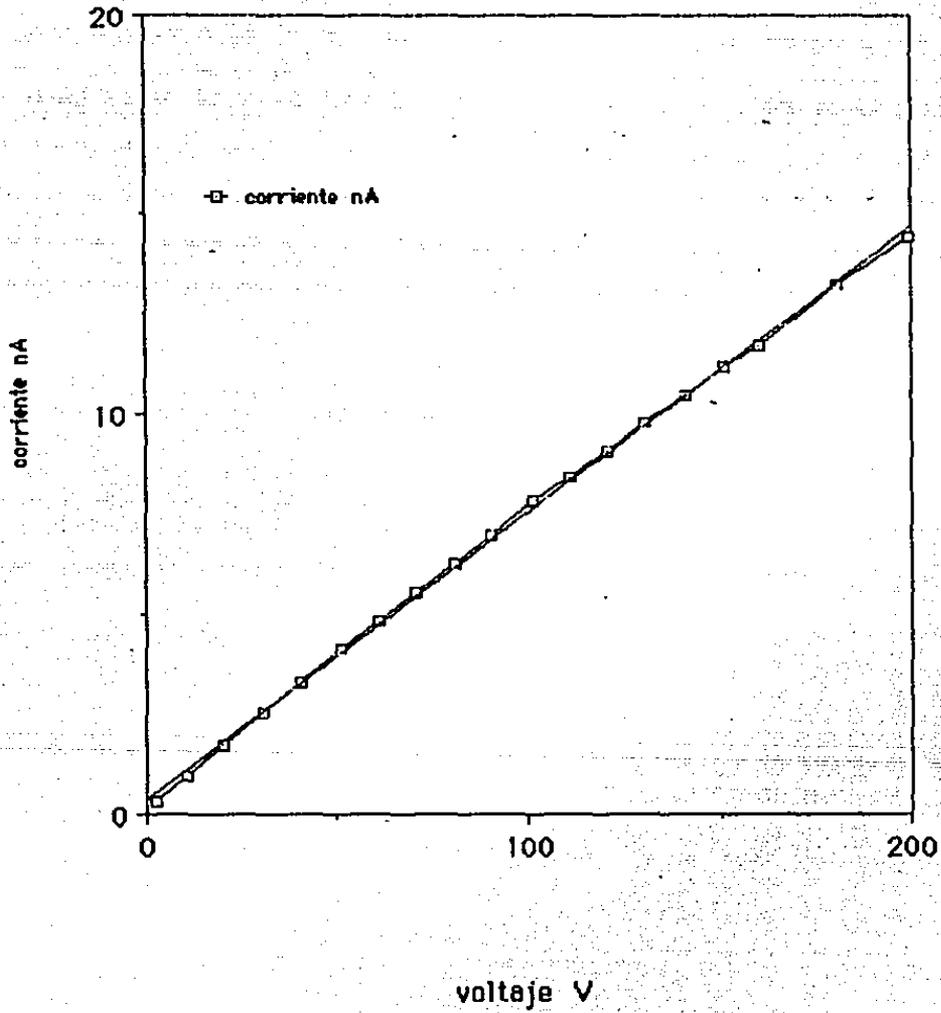


Fig. 25

$$y = -0.1937 + 0.0888x \quad R = 1.00$$

M₃ (sin recocer)

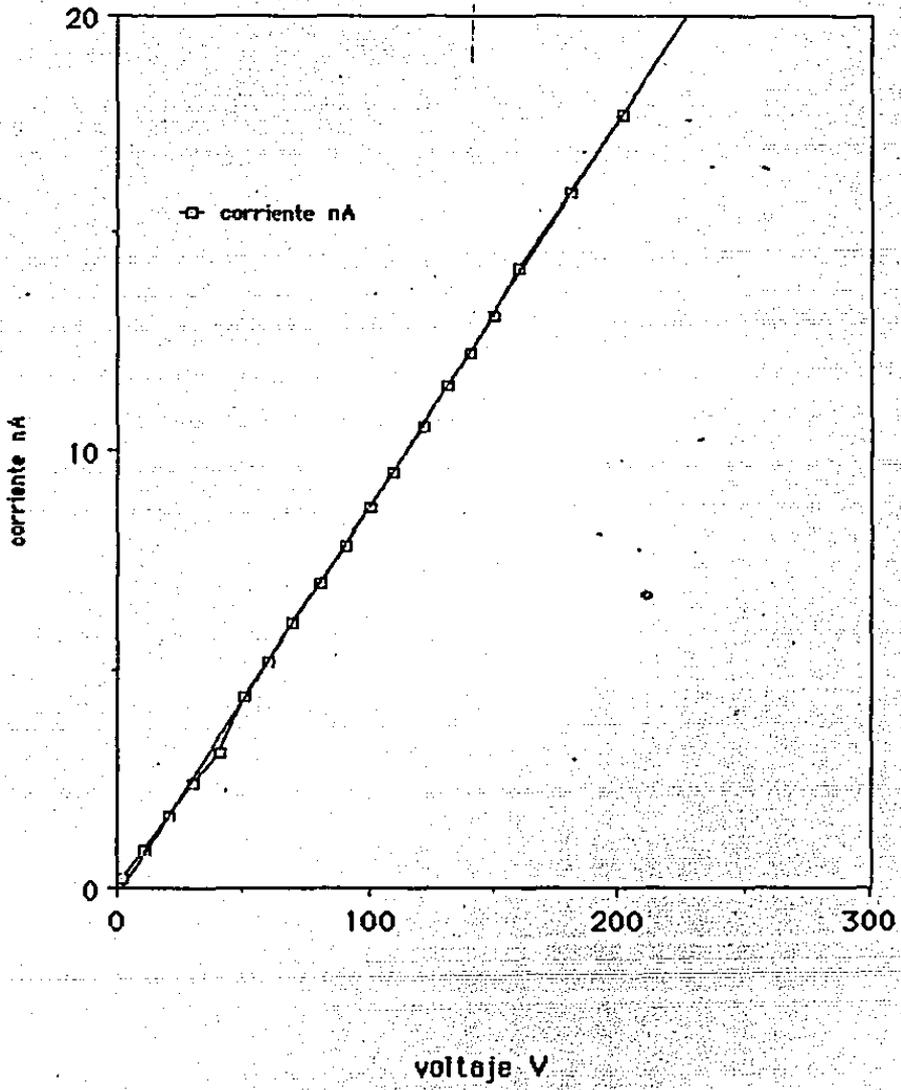


Fig. 26

$$y = -0.5459 + 0.3367x \quad R = 1.00$$

M₃R (recocida)

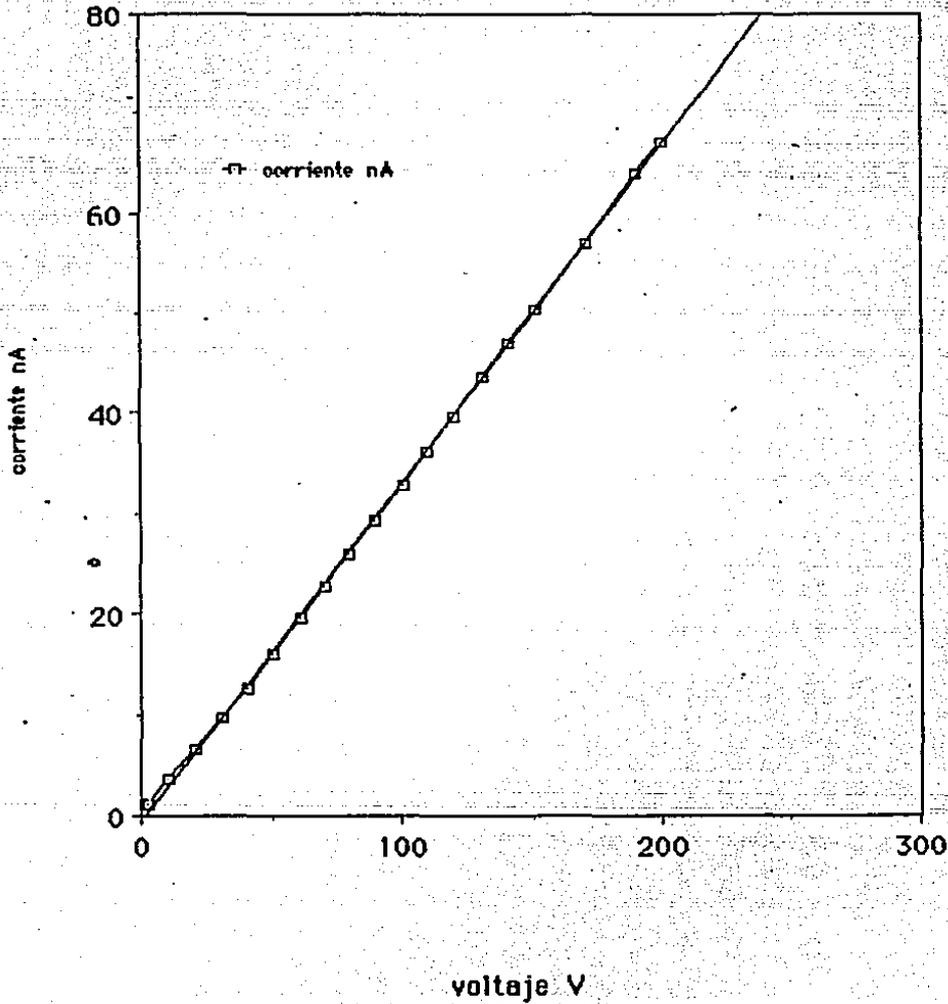


Fig. 27

$$y = -0.1808 + 0.0782x \quad R = 1.00$$

M4 (sin recocer)

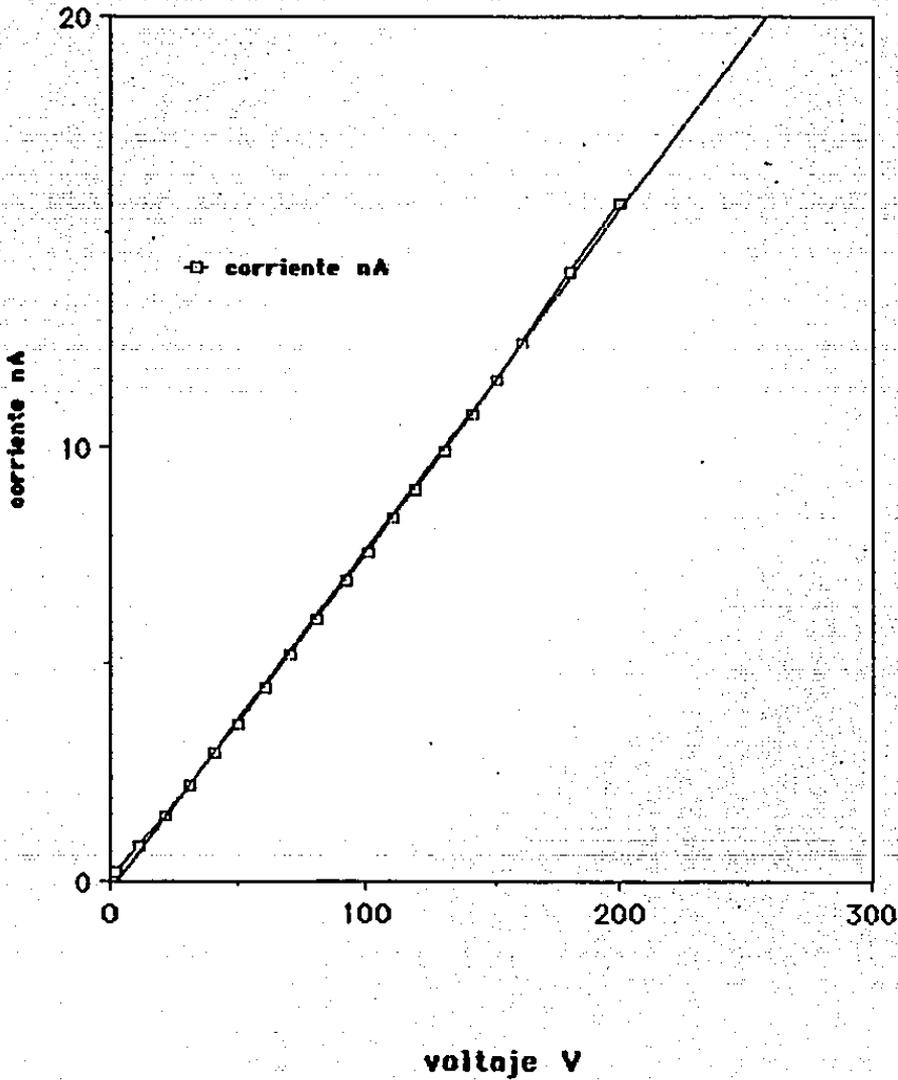


Fig. 28

$$y = -0.0073 + 0.0047x \quad R = 1.00$$

M+R (recocida)

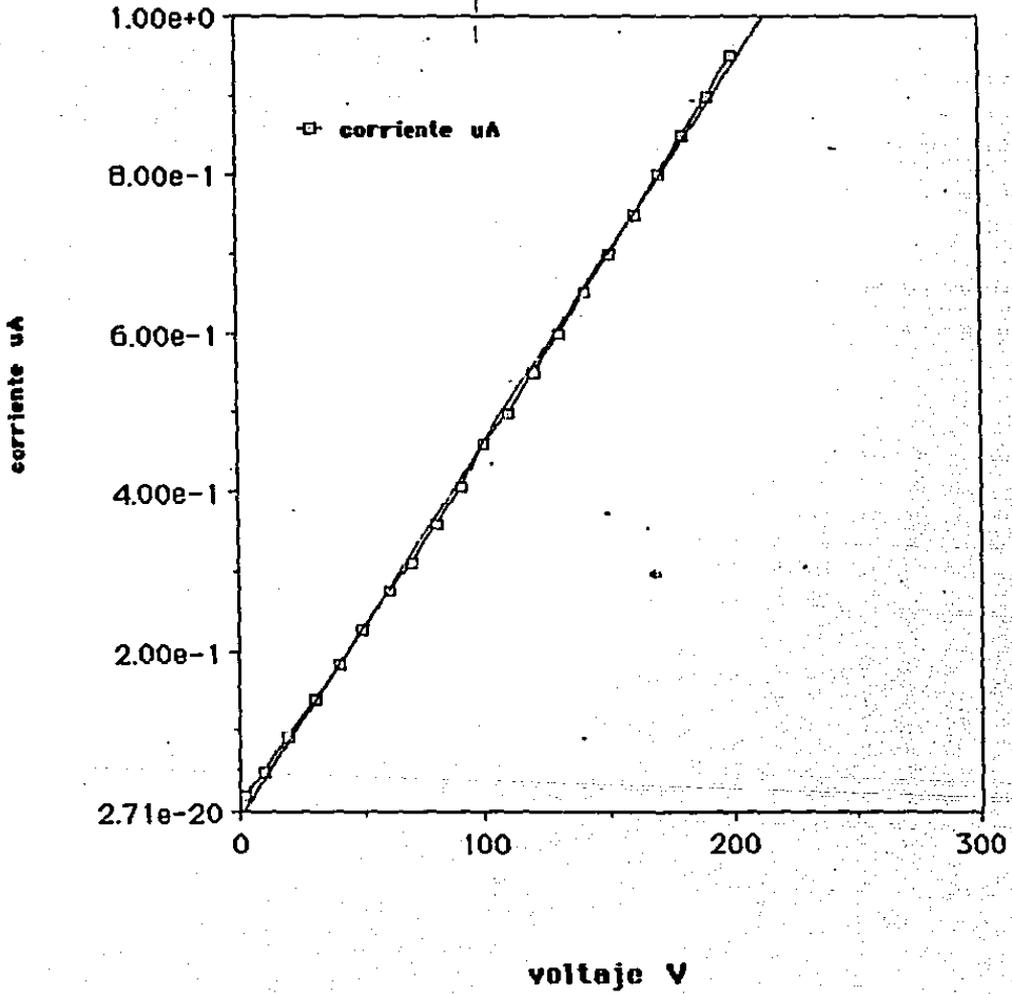


Fig. 29

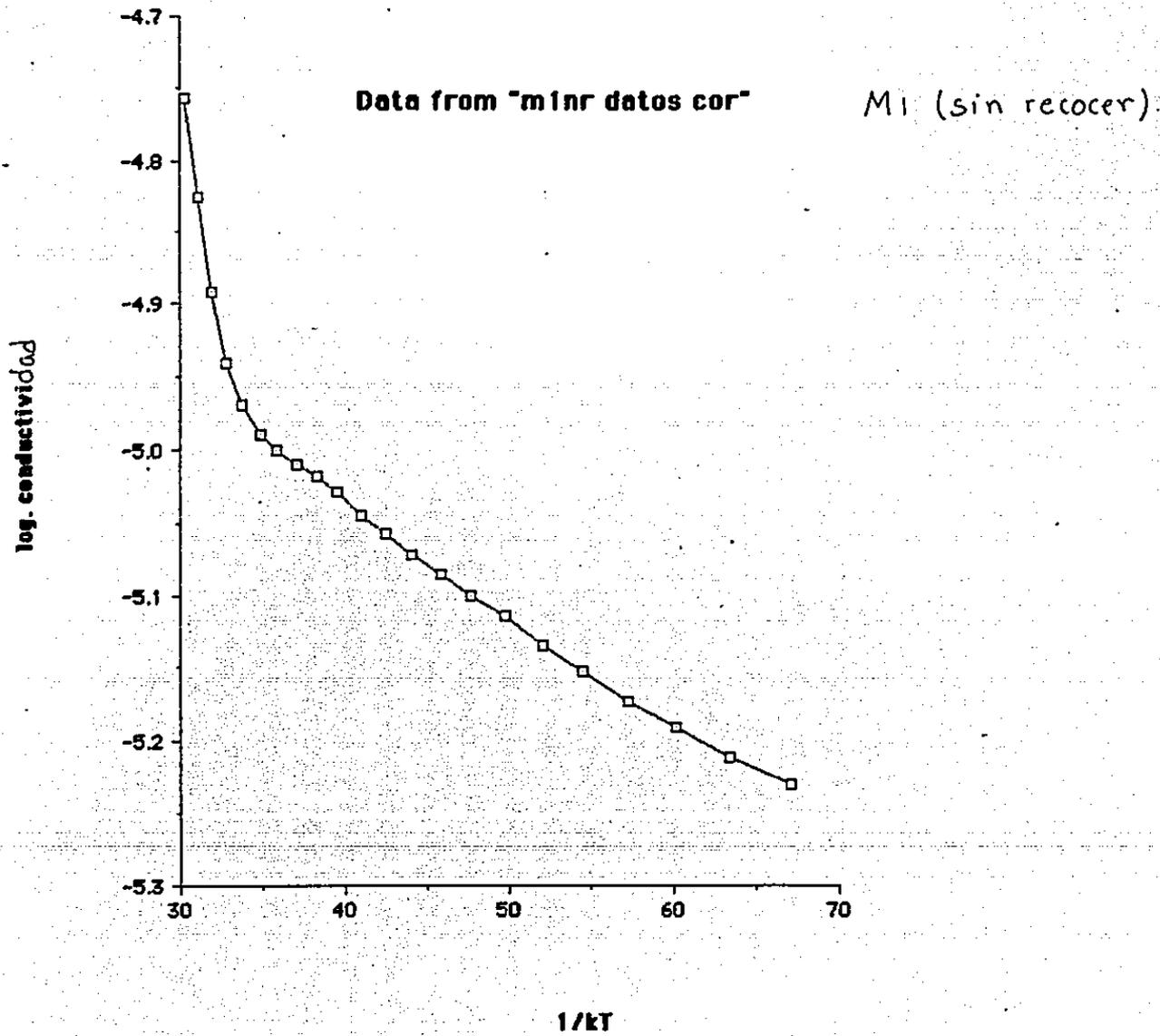


Fig. 30

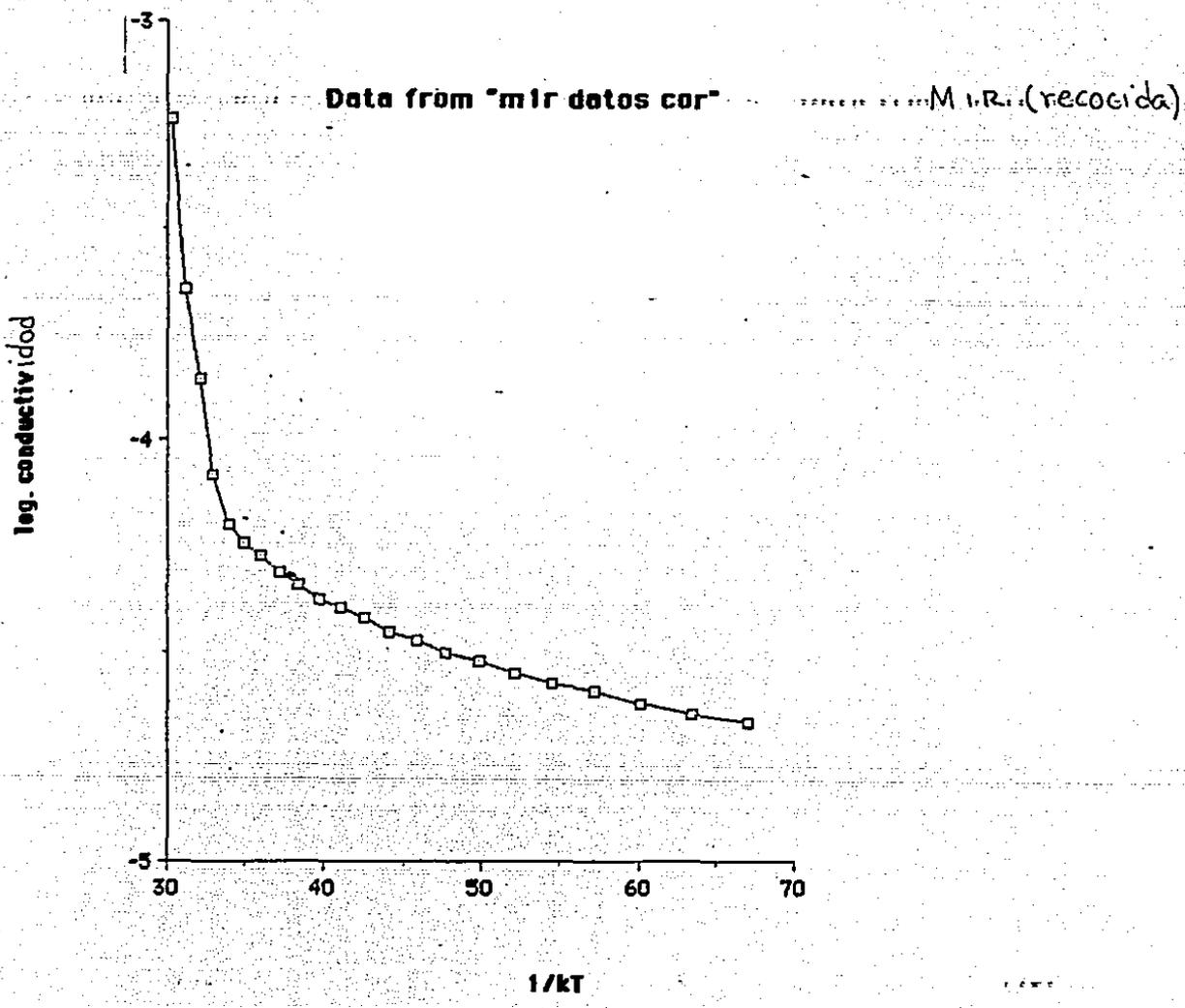


Fig. 31

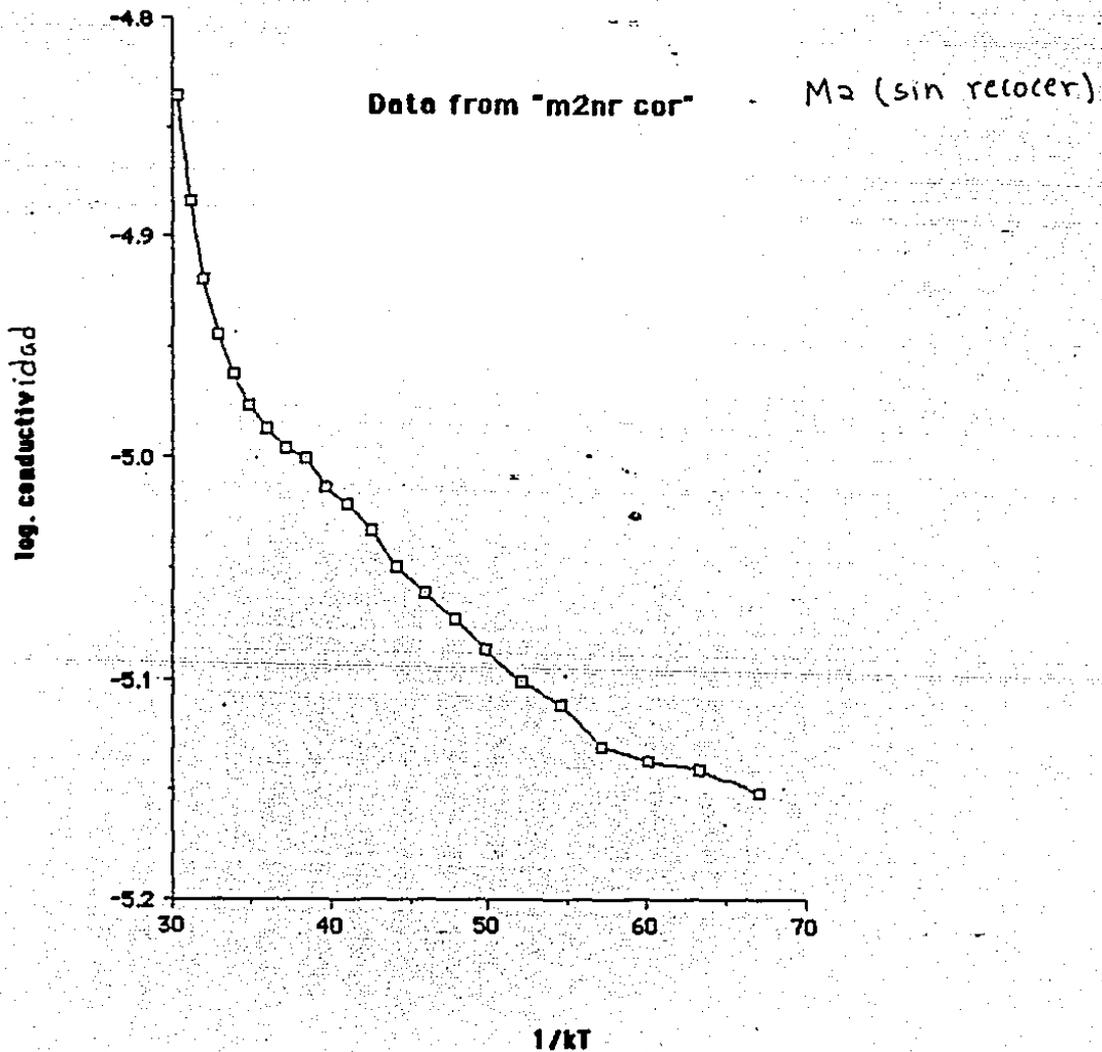


Fig. 32

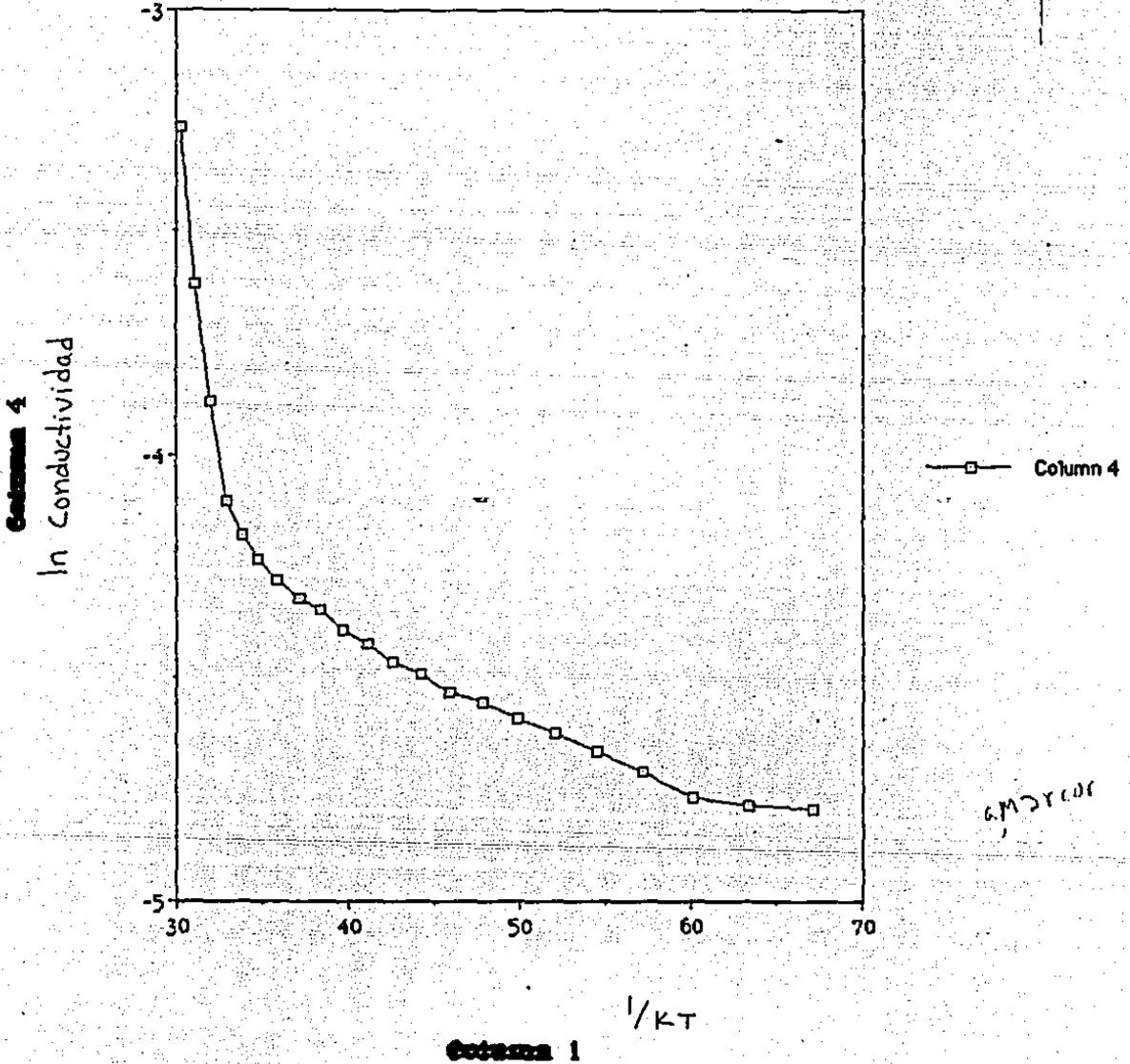


Fig. 33

Data from "m4nr cor"

M3 (sin recocer)

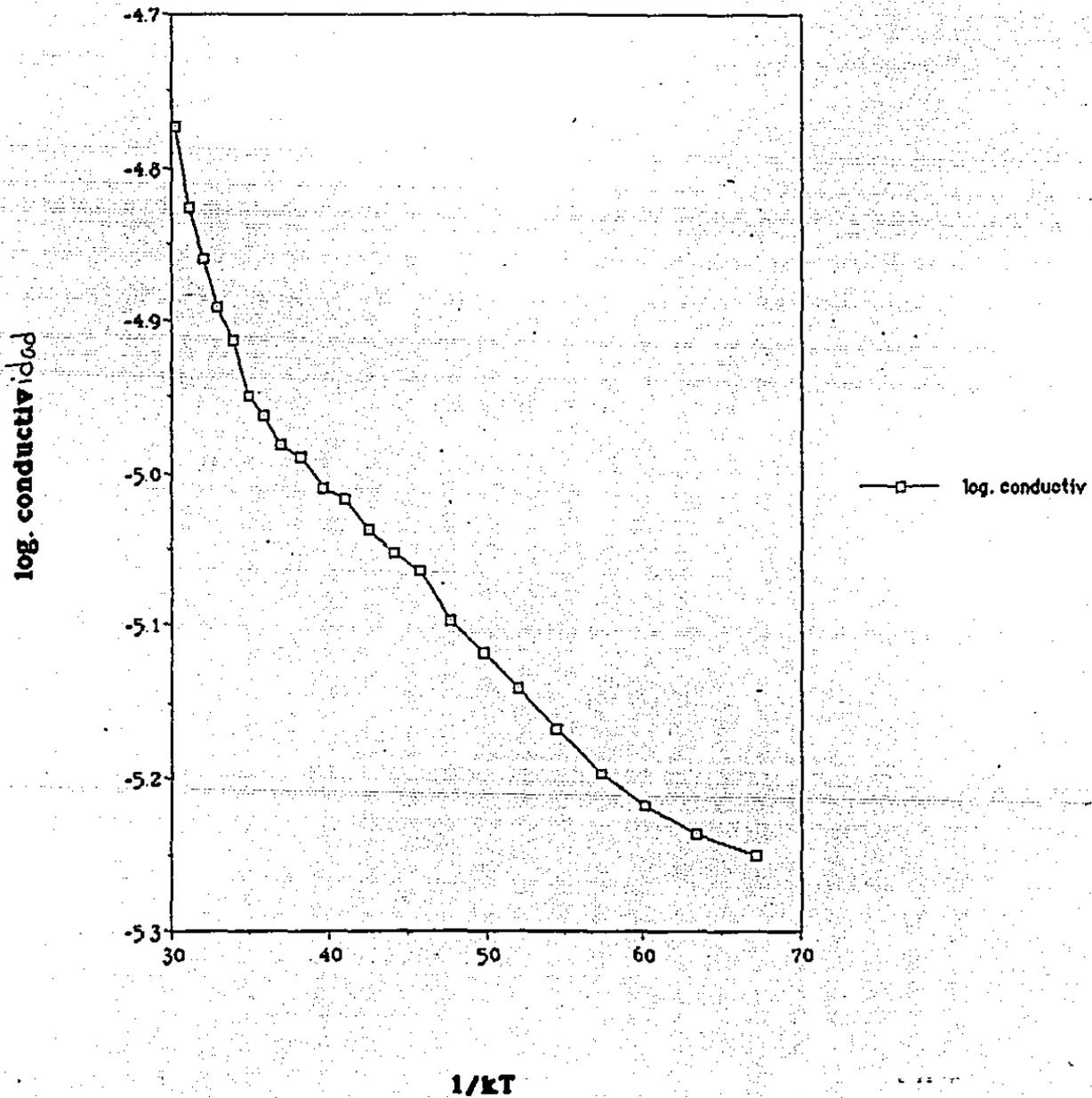


Fig. 34

Data from "m4r datos cor"

M3R (recocida)

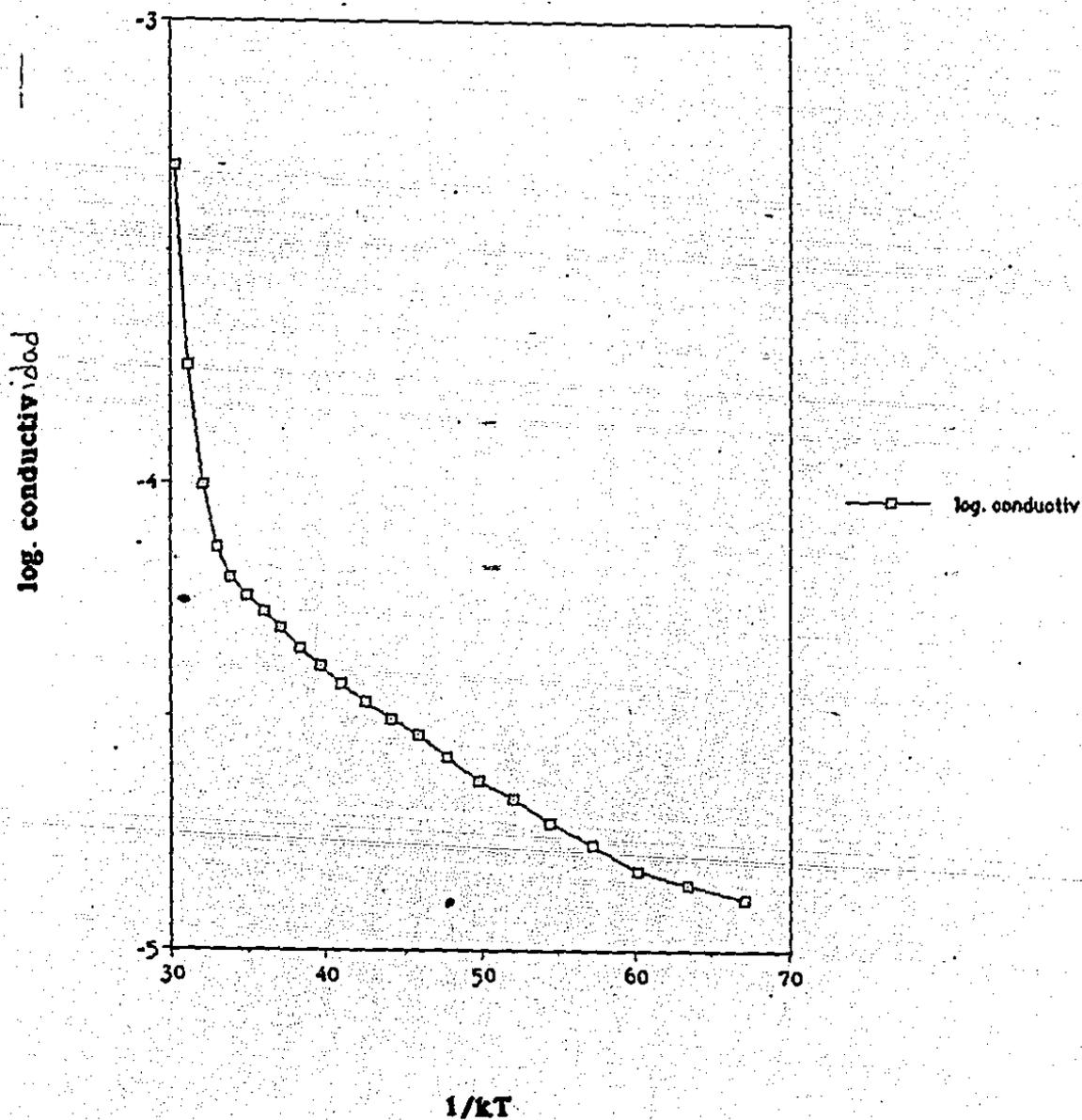


Fig. 35

Data from "m5nr datos cor"

M4 (sin recocer)

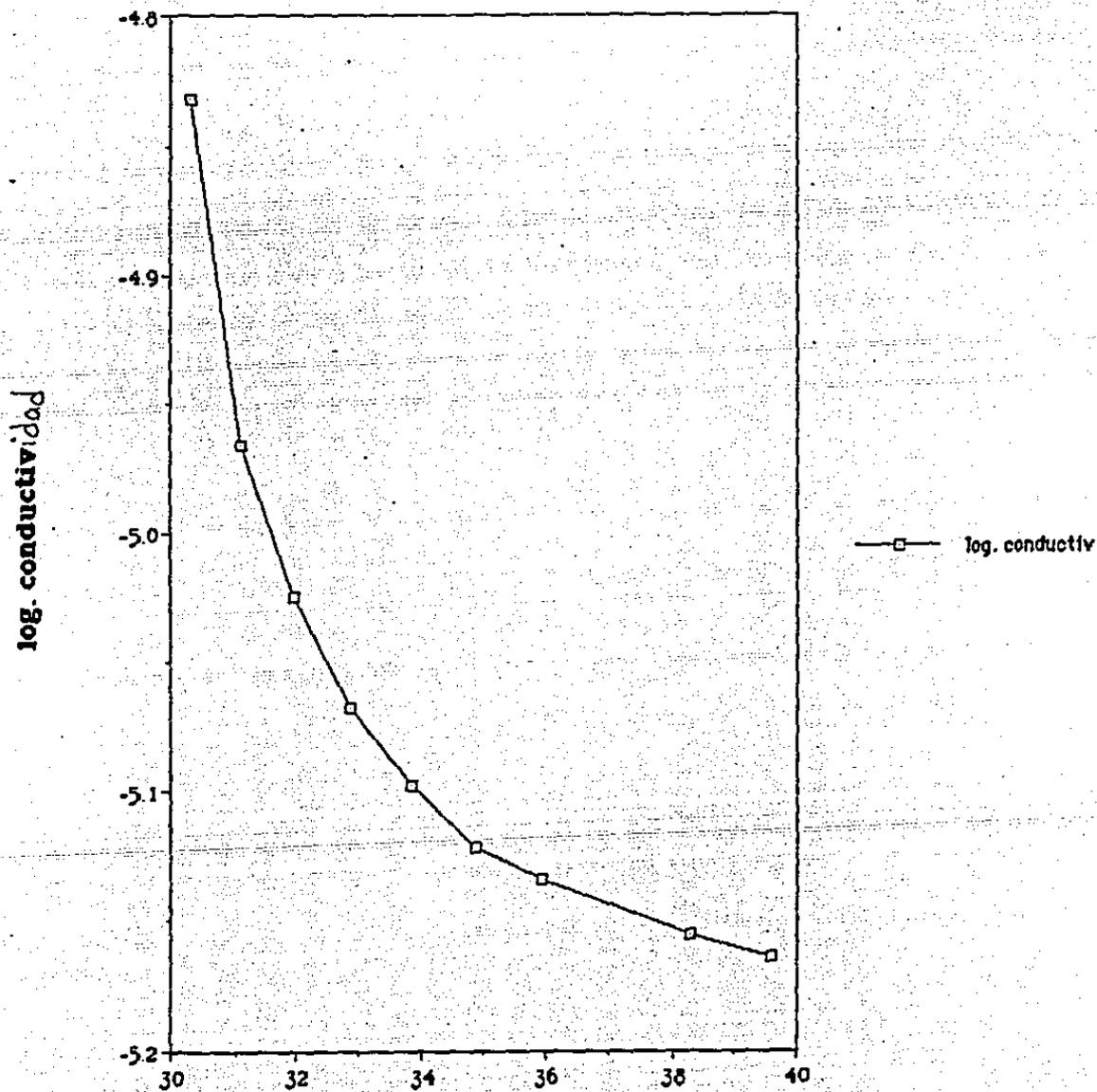


Fig. 36

1/KT

Data from "m5r datos"

MAR (recocida)

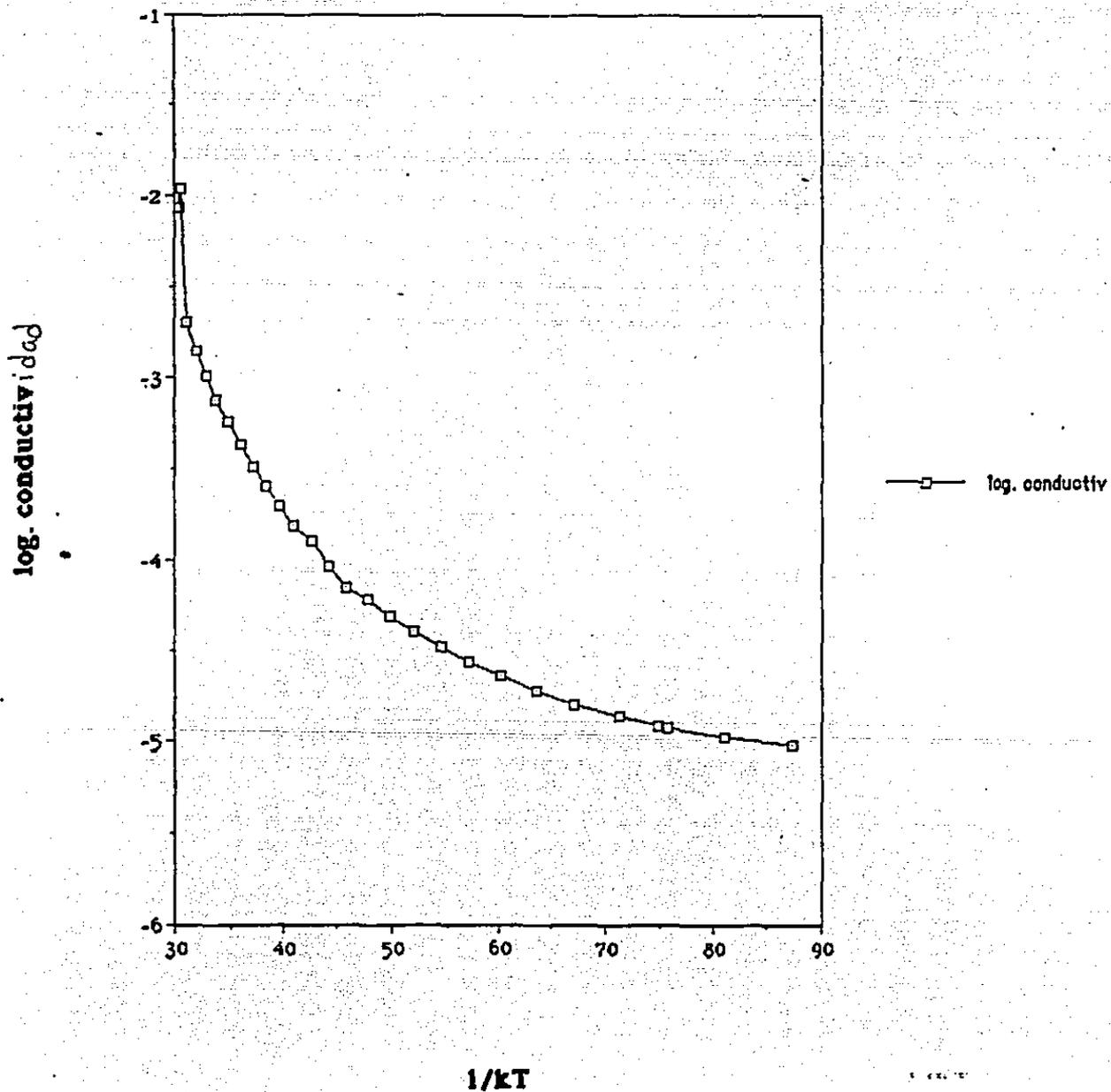


Fig. 37

películas, obtenidas de la región intrínseca mediante un ajuste de curvas utilizando cuatro puntos de la región de altas temperaturas ; el parámetro de correlación r nos indica que el ajuste fue bueno.

TABLA IV

muestra	energía de activ.	correlación r
M1	0.196 ev	0.99
M1R	0.765 ev	0.98
M2	0.130 ev	0.99
M2R	0.764 ev	0.99
M3	0.137 ev	0.99
M3R	0.766 ev	0.97
M4	0.230 ev	0.96
M4R	0.769 ev	0.97

Como se puede ver en la tabla anterior, la energía de activación para las muestras no recocidas es menor que la correspondiente en las muestras recocidas. Esto significa que en la muestras no recocidas existen estados electrónicos que son excitados a bajas temperaturas, probablemente debido a efectos de segregación atómica en las fronteras de grano⁽⁹⁾

Cornelius⁽¹⁾ reportó resistividades en el rango $10^2 \Omega \text{ cm} - 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ para películas de CdTe crecidas bajo esta misma técnica. Felix-Valdéz y C. Falconi⁽⁴⁾ reportaron resistividades en el rango $10^8 \Omega \text{ cm} - 10^2 \Omega \text{ cm}$ para películas de CdTe crecidas también bajo la misma técnica. Ambos reportes señalan que los parámetros de crecimiento de las películas fueron en los rangos $95^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$ y $425^\circ\text{C} - 560^\circ\text{C}$ para las temperaturas de sustrato y pared respectivamente.

Por otro lado, T.H. Myers⁽¹⁰⁾ reporta resistividades dentro de un amplio rango ($10^8 \Omega \text{ cm} - 10^3 \Omega \text{ cm}$) para películas delgadas de CdTe crecidas con una técnica diferente (rayos moleculares).

Tal y como se observa en la tabla I, los parámetros de crecimiento de las películas delgadas de CdTe en este trabajo fueron de tal manera que extienden el rango de estudio de este tipo de películas en conjunto con los trabajos de Menezes y Felix-V , es decir, se mantuvo constante la temperatura de la pared caliente (aprox. 500°C), y se varió la temperatura de sustrato ($205^\circ\text{C} - 446^\circ\text{C}$).

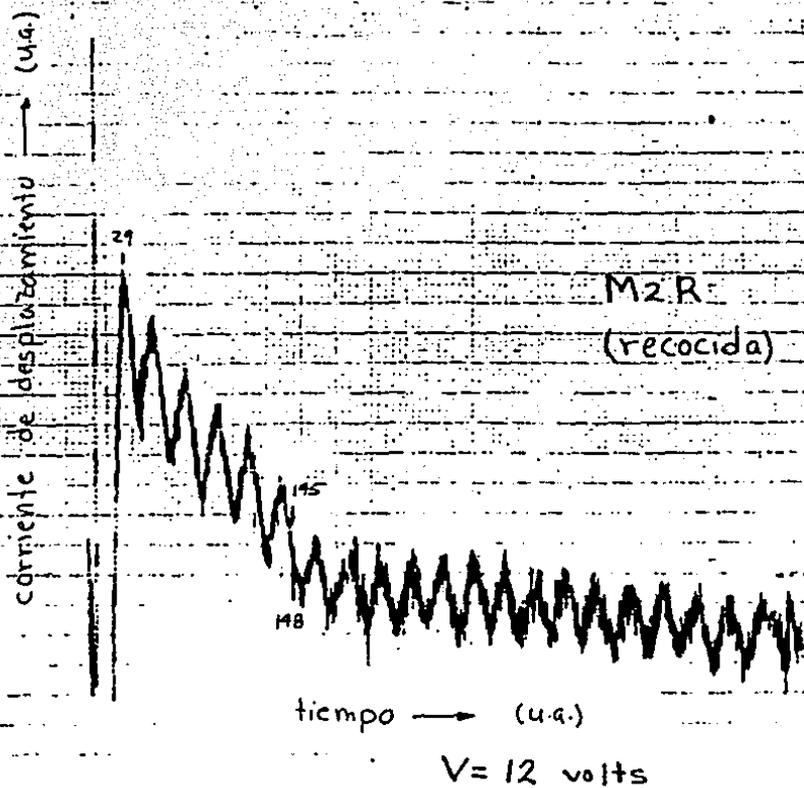
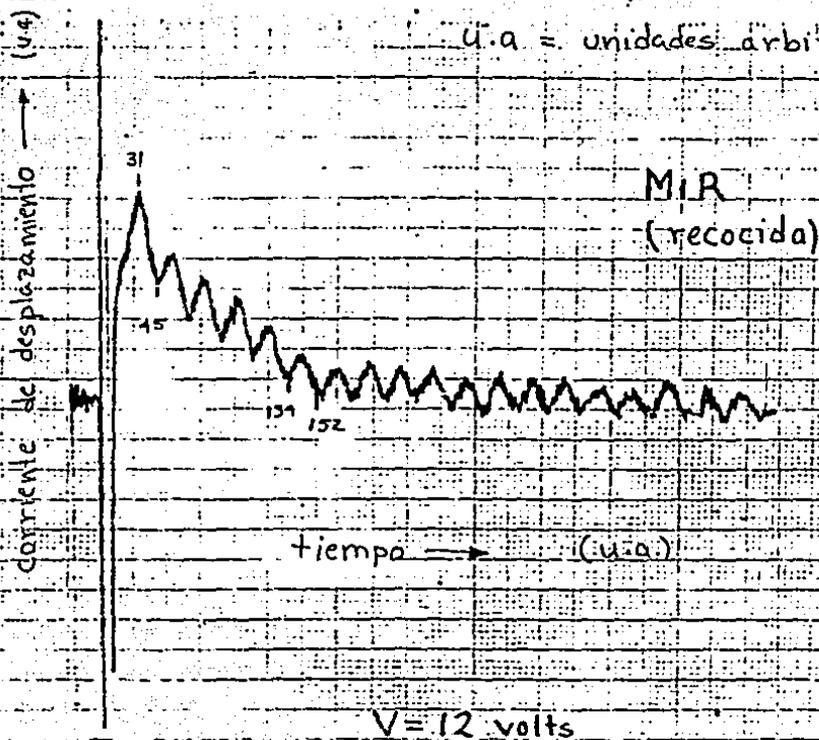
La observación más interesante es que la resistividad más baja correspondió a aquella película con una orientación preferencial de crecimiento en la dirección $\langle 220 \rangle$, lo que a su vez está relacionado con lo que se comentó con respecto a los resultados del tamaño de grano.

3) movilidad macroscópica: como se puede notar en las gráficas presentadas (Figs. 38-39), la sensibilidad del equipo hace difícil establecer un buen criterio para la interpretación de los resultados. Aquí se ha tomado el siguiente criterio: a) tomar para análisis la curva que resulta de unir los puntos medios de cada escalón de la curva obtenida en el graficador. b) tomar como tiempo de tránsito T_t el transcurrido entre el punto inicial y el primer punto que señale un cambio brusco en la pendiente de la curva. Las medidas de T_t se realizaron para tres valores distintos del voltage acelerador ΔV_0 , con el fin de sacar un promedio final.

Es interesante notar que las gráficas de corriente de desplazamiento v.s. tiempo señalan la existencia de pérdida de carga a través del recorrido entre los electrodos, lo cual significa que en las fronteras de grano y/o en el interior de los granos existe una densidad finita de estados aceptores (probablemente relacionada con defectos en la red cristalina).

Para evitar que una posible polarización en la muestra alterara los resultados en las mediciones continuas, entre cada medida la muestra era iluminada y aterrizada. En las Figs. 40-44. se presentan las curvas a partir de las cuales se obtuvo la movilidad, y en la Tabla V se presentan los valores de las movilidades obtenidas; a temperatura ambiente.

u.a. = unidades arbitrarias.



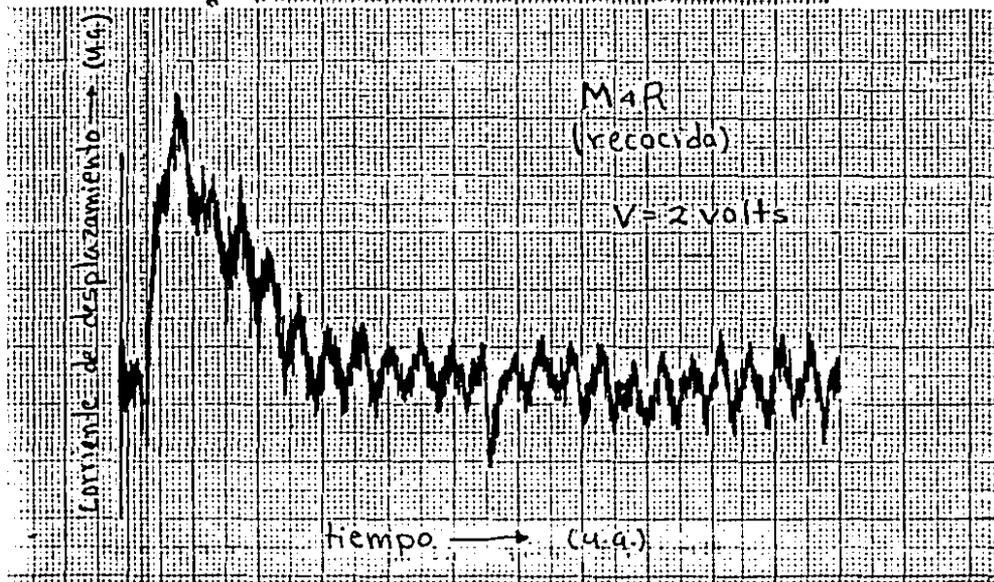
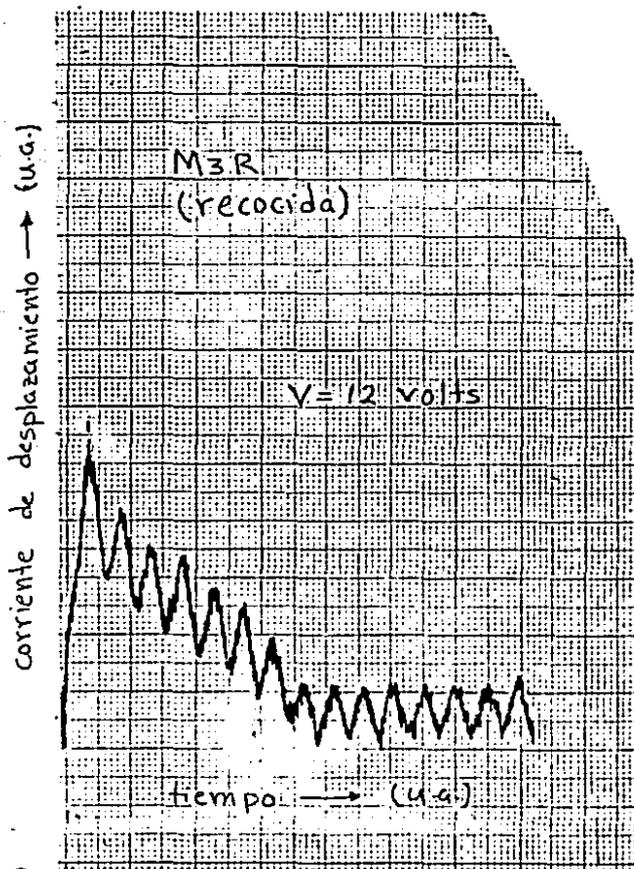
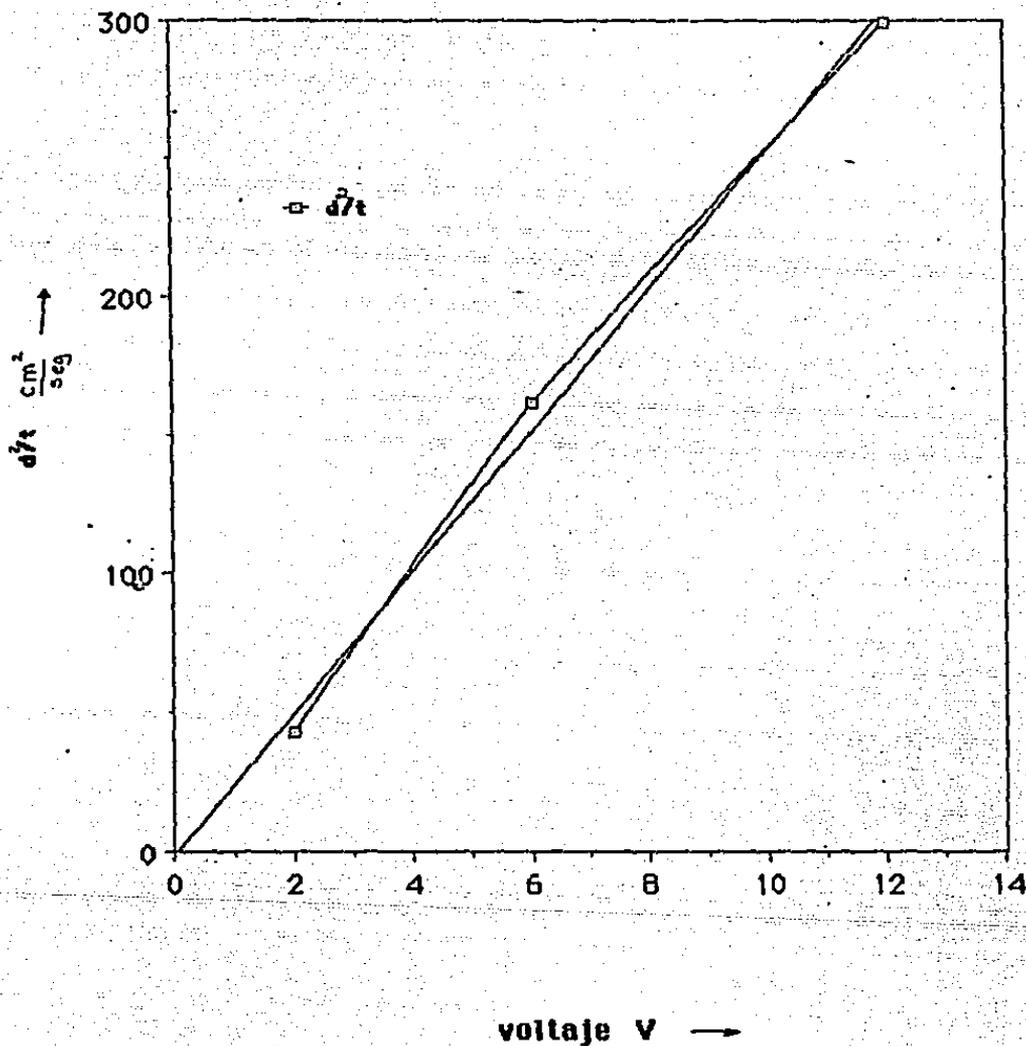


Fig. 39

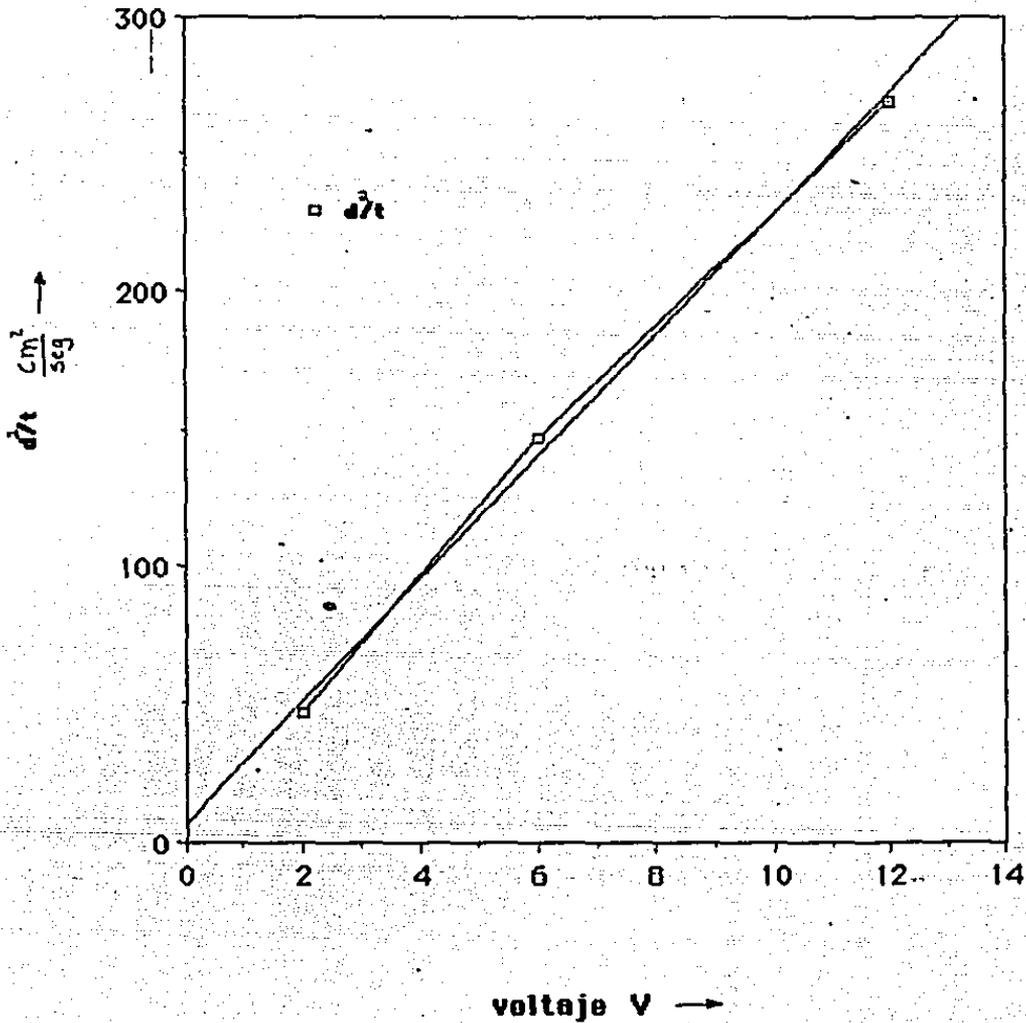
$$y = -1.4274 + 25.4021x \quad R = 1.00$$



MIR (recocida)

Fig. 40

$$y = 6.3537 + 22.1239x \quad R = 1.00$$



M2R (recocida)

Fig. 41

$$y = -12.1516 + 29.5497x \quad R = 1.00$$

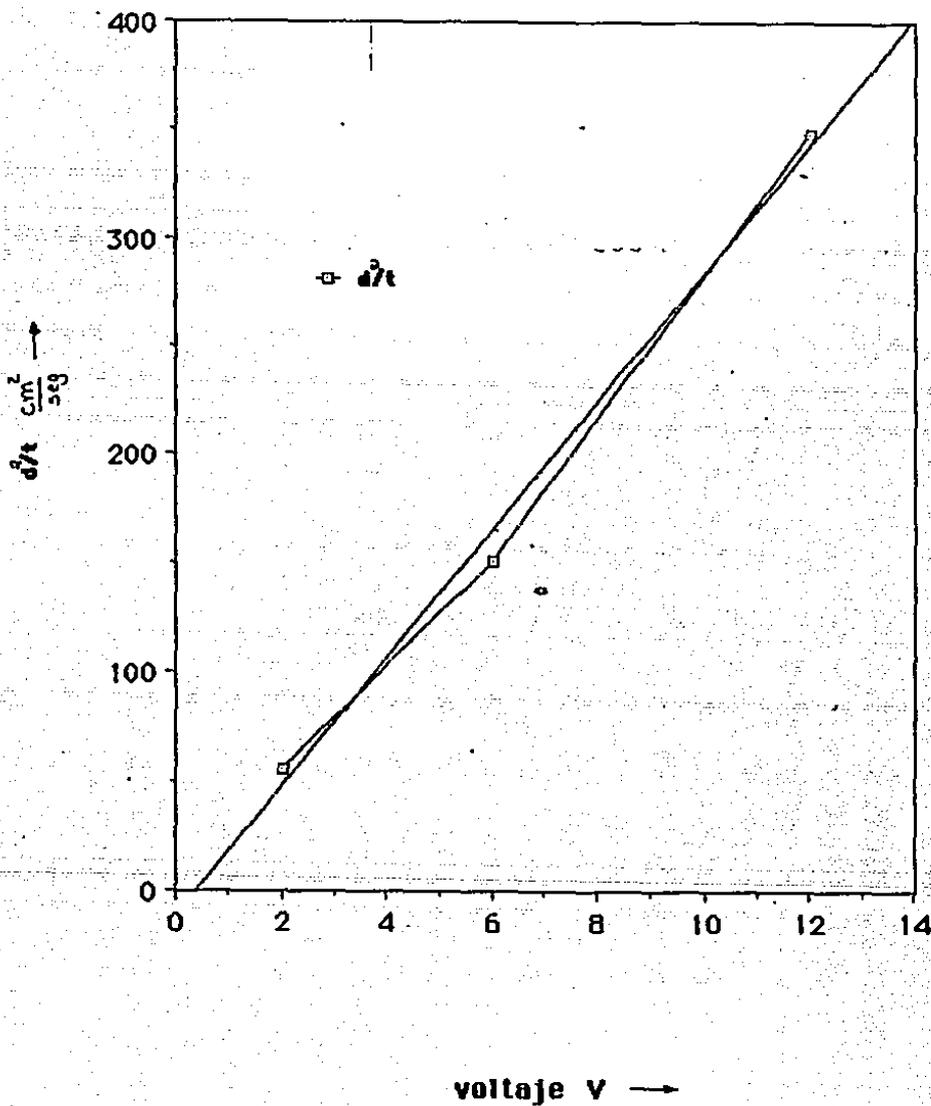
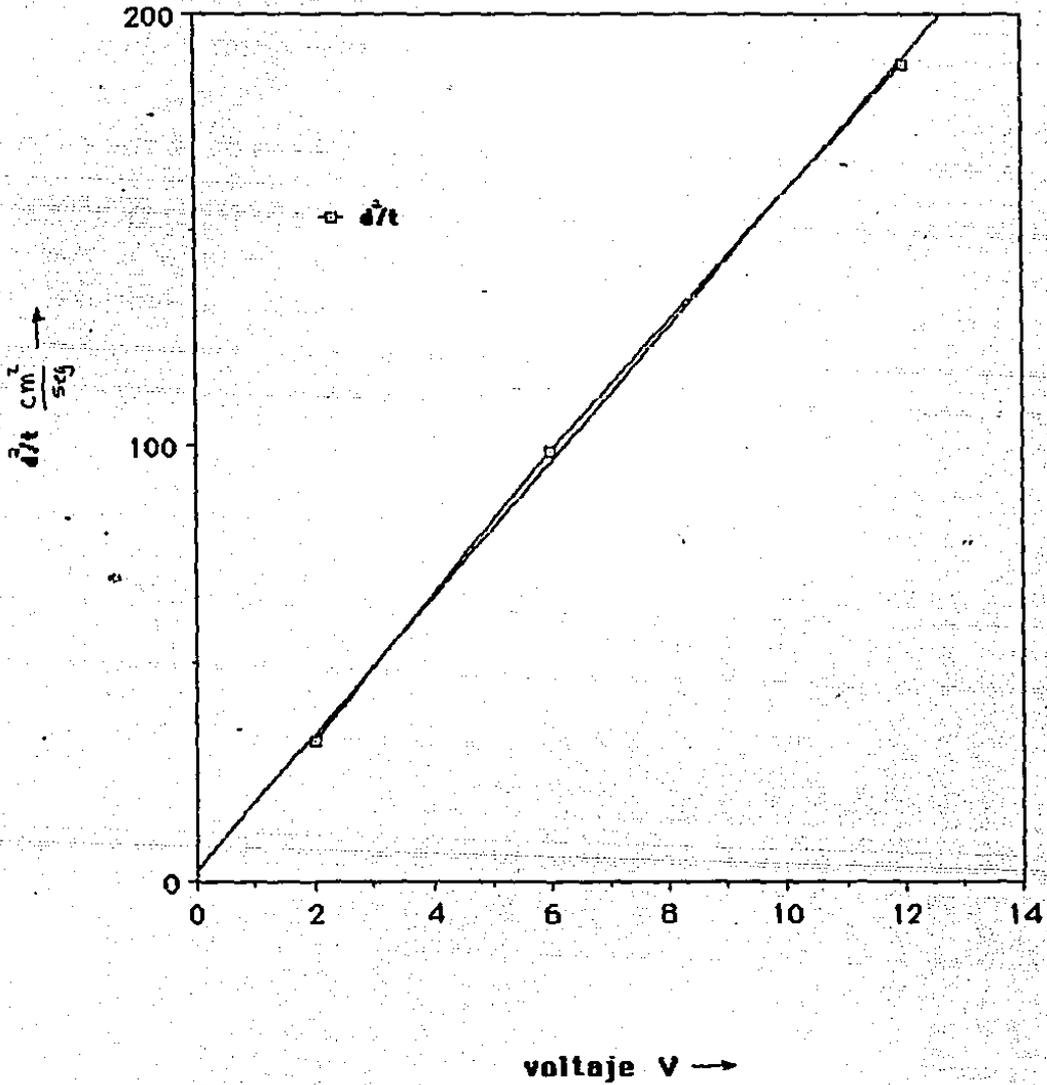


Fig. 42

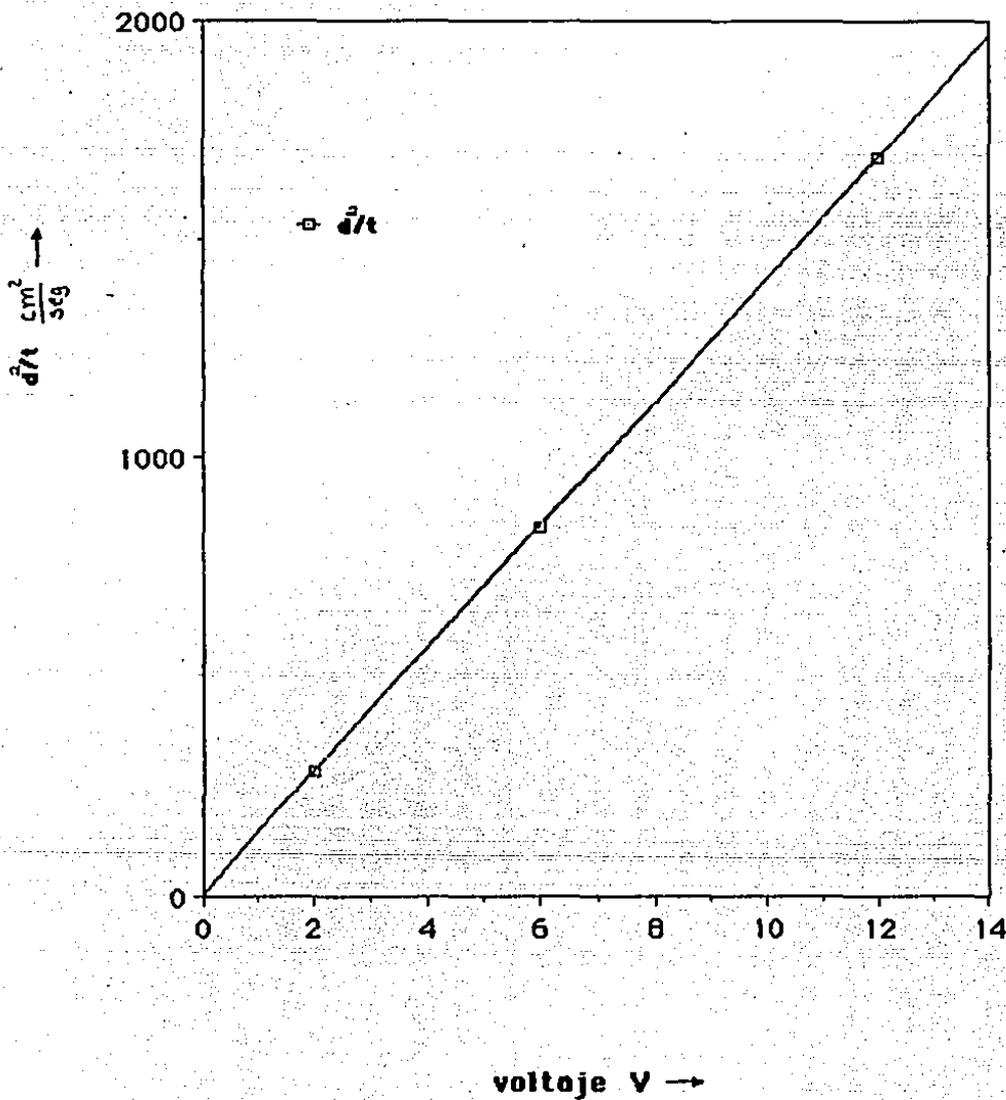
$$y = 2.6021 + 15.5537x \quad R = 1.00$$



M4 (sin recocer)

Fig. 43

$$y = 3.4737 + 139.9289x \quad R = 1.00$$



M4R (recocida)

Fig. 44

Tabla V

	$v = 2 \text{ volts}$	$v = 6 \text{ volts}$	$v = 12 \text{ volts}$
	$\mu_1 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{v} \cdot \text{seg}} \right)$	$\mu_2 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{v} \cdot \text{seg}} \right)$	$\mu_3 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{v} \cdot \text{seg}} \right)$
M ₁			
M _{2R}	21.42	26.98	24.92
M ₂			
M _{2R}	23.11	24.40	22.41
M ₃			
M _{3R}	27.73	25.16	29.01
M ₄	16.04	16.44	15.68
M _{4R}	142.85	139.85	140.35

Se puede notar que en la Tabla V faltan algunos valores; esto es porque para las muestras M₁, M₂, y M₃ aún cuando con grandes ganancias era posible notar una leve señal en el osciloscopio, el alto grado de ruido que esto introducía hizo que el analizador digital de señales ya no fuera capaz de promediar la señal. Esto sin embargo, nos da una idea de lo bajas que deben ser las movillidades para estas muestras. De los resultados obtenidos podemos observar que las muestras M_{1R}, M_{2R}, M_{3R}, y M₄ presentan movillidades de aprox. $\sim 10^1 \text{ cm}^2/\text{volt-sec}$ con muy pequeñas variaciones para distintos voltajes, mientras que la muestra M_{4R} presenta una movilidad promedio relativamente alta de aprox. $\sim 10^2 \text{ cm}^2/\text{volt-sec}$. Es

de notar el hecho de que la movilidad macroscópica es prácticamente la misma para las muestras M₁R, M₂R, M₃R y M₄; ya que como vimos en las Tablas II y III el tamaño de grano y la conductividad es también casi constante, todo lo cual indica que estos resultados son compatibles con los modelos fenomenológicos^(3,15) que predicen una relación proporcional entre la movilidad y la conductividad con el tamaño de grano.

Después de que hemos presentado los resultados experimentales, podemos utilizar los resultados del modelo presentado en la introducción para hacer una correlación entre ambos (teóricos y experimentales). Como ya vimos anteriormente, las muestras tratadas termicamente son las que presentan una mayor cantidad de resultados experimentales, por lo que solo usaremos estas muestras en la correlación antes mencionada.

La interpretación más general acerca de la energía de activación que se obtiene a partir de la ecuación (2) es la siguiente :

$$\phi'_{BC} = \phi_{\sigma} = \phi_{\mu} + \frac{1}{2} \phi_g \quad (3)$$

donde ϕ_{μ} es una energía de activación para la movilidad de electrones en la banda de conducción (asociada a la barrera de contacto eV_{DC} que se muestra en la Fig. 3), ϕ_{σ} es la energía de activación total (macroscópica) para la conductividad, y ϕ_g es la energía de activación asociada con el ancho de la banda prohibida de energía.

En la Tabla VI se presentan los valores para ϕ_{μ} obtenidos a partir de la ecuación (3), utilizando los valores de la Tabla IV para ϕ_{σ} y el valor de $\phi_g = 1.50$ eV obtenido de una relación teórica para el ancho de banda prohibida de cristales de CdTe en función de la temperatura⁽¹⁶⁾. Estos valores de la Tabla VI siguen el mismo comportamiento mostrado por los valores reportados de ϕ_{μ} para películas delgadas de CdS, y CdSe^(12,14).

Tabla VI

	ϕ_{μ} (eV)
M ₁ R	0.015
M ₂ R	0.014
M ₃ R	0.016
M ₄ R	0.020

Ahora, de la ecuación (2) se puede derivar una relación para la movilidad macroscópica de los electrones en función de la temperatura

$$\mu_m = \frac{e \langle V_{ht} \rangle dc}{4 kT} \exp \left(- \frac{\phi_{\mu}}{kT} \right) \quad (4)$$

De esta ecuación, se puede conocer el tamaño de grano de la película delgada dc, siempre que se conozca ϕ_{μ} y $\mu_m = \mu_m(T)$ para una temperatura determinada.

En la Tabla VII se presentan estos valores calculados para el tamaño de grano dc.

Tabla VII

	dc (nm)
M ₁ R	5.10
M ₂ R	4.72
M ₃ R	5.85
M ₄ R	34.12

Si estos valores de la Tabla VII se comparan con los valores correspondientes en la Tabla II, se observa que, aunque numericamente los valores no son los mismos, si se observa una consistencia en el comportamiento de los valores calculados con respecto a los valores experimentales: es decir, los valores calculados del tamaño de grano dc para las muestras M₁R, M₂R, y M₃R y se mantienen casi constantes (dentro del mismo orden de magnitud) similarmente a lo que sucede con los valores experimentales correspondientes para estas mismas muestras.

Por otro lado, la película #4 (M₄R) no parece seguir el comportamiento consistente mostrado por las otras películas, es decir, existe una diferencia de casi un orden de magnitud (7 veces) para dc calc. entre M₄R y las demás muestras, mientras que dc exp. para M₄R es tan solo aprox. el doble que dc exp. para las demás muestras.

DISCUSIONES

Nuestra idea ahora es analizar conjuntamente todos los resultados que hemos obtenido de nuestras muestras, para establecer una serie de conclusiones como parte final de este trabajo.

La primera observación que podemos hacer es con respecto a la correlación que muestran entre sí todos los resultados, algo que sin embargo habría de esperarse dada la relación proporcional que existe entre la conductividad, la movilidad y el tamaño de grano en materiales policristalinos.

Con respecto a la estructura cristalina de las películas delgadas es importante comentar acerca del cambio en la dirección de orientación preferencial de crecimiento hacia $\langle 220 \rangle$ ocurrido en la muestra #4 (temperatura de sustrato igual a 205°C)

Como ya se mencionó anteriormente, en previos trabajos ^(1,9) utilizando esta misma técnica de crecimiento se encontró que a una temperatura de sustrato de 200°C las películas crecieron con una estructura cúbica y orientación preferencial de crecimiento en la dirección $\langle 111 \rangle$ en un caso, y con una estructura hexagonal en el otro caso. Esto indica que existen parámetros diferentes a las temperaturas de sustrato y pared caliente que afectan de manera sustancial la dirección preferencia de crecimiento, en este tipo de películas. Por otro lado, existen reportes que señalan la influencia de la rapidéz de crecimiento sobre la estructura cristalina y en particular sobre la dirección preferencial de crecimiento de las películas delgadas.⁽¹⁰⁾ Esto nos

conduce a pensar que en esta técnica de evaporación instantánea el peso de la carga de CdTe a evaporar puede tener alguna influencia sobre la dirección preferencial de crecimiento. Esta influencia vendría del hecho de que el tamaño de la carga de CdTe a evaporar tiene relación directa con la magnitud del flujo de gases de Cd y Te que llegan hasta el sustrato, lo que a su vez afecta el reacomodo atómico sobre la superficie del sustrato.

La importancia de la aparición de la orientación preferencial $\langle 220 \rangle$ en la muestra #4 esta dada por el hecho de que de acuerdo a este y otros trabajos ⁽¹¹⁾, la aparición de tales planos paralelos a la superficie del sustrato tiene relación con el incremento en el tamaño de grano, aunque no es claro el origen de tal relación.

Con respecto a los resultados de la conductividad eléctrica y la movilidad de los electrones, nuevamente se pone de manifiesto la idea anterior acerca del papel que desarrollan los planos (220): La muestra M&R (orientación preferencial en la dirección $\langle 220 \rangle$) presenta una conductividad y una movilidad mucho más grande que las demás muestras (orientadas en la dirección $\langle 111 \rangle$). Esto es explicado en principio por el simple hecho de que la muestra M&R tiene un tamaño de grano mayor (aprox. el doble) que las otras muestras. Sin embargo surge también la pregunta de si las fronteras entre granos orientados hacia (220) son suficientemente diferentes a las fronteras entre granos orientados (111) y a las fronteras entre granos de ambos tipos como para ejercer una influencia en las propiedades de transporte electrónico de las películas. Esta pregunta no es

Inmediata de contestar.

Un experimento que podría arrojar datos sobre la cuestión anterior es el siguiente: crecer películas delgadas de CdTe con la misma estructura cristalina (cúbica zinc-blenda) y en ambas direcciones preferenciales de crecimiento ($\langle 220 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$), y utilizar tratamientos térmicos para fijar el mismo tamaño de granos en ambas películas. Posteriormente se debe realizar la medida del tiempo de tránsito T_t de los electrones en ambas películas. Como vimos antes, la corriente de desplazamiento (creada por el movimiento de electrones a través de la muestra) decrece (aún antes de la llegada del frente de electrones al segundo electrodo) debido a la recombinación de electrones y al atrapamiento de ellos en las fronteras de granos. Entonces, si tenemos ambas muestras con un número promedio igual de fronteras de grano entre ambos electrodos, una diferencia en la forma en que la corriente de desplazamiento decae antes del tiempo de tránsito indicaría que las fronteras de granos en ambas películas influyen de distinta sobre las propiedades de transporte electrónico, y por lo tanto, sí sería realmente significativo un cambio en la dirección preferencial de crecimiento en este tipo de películas. Si por el contrario este experimento no arroja ninguna diferencia en las medidas realizadas, podríamos decir que es el tamaño de grano el único que determinó los resultados de la conductividad eléctrica y la movilidad de electrones, y la influencia de los planos (220) por sí mismos sería directamente rechazada.

Una última observación sobre los resultados obtenidos al calcular teóricamente el tamaño de grano para las películas delgadas es la siguiente: tras haber analizado los resultados del tiempo de tránsito de las muestras en este trabajo, resulta evidente que la condición de que no existe una densidad finita de estados electrónicos en las fronteras de grano (condición que se utilizó para simplificar la obtención de la ecuación 4) no es satisfactoria, ya que en las medidas hechas se encontró la existencia de atrapamiento de carga en el interior de las muestras. Debemos también mencionar aquí, que la falta de un resultado experimental sobre el ancho de la banda prohibida en nuestras películas, obligó a utilizar un resultado teórico (para cristales) correspondiente, lo que como es claro, no nos permite saber la incertidumbre introducida en los valores teóricos calculados para el tamaño de grano. Sin embargo, dado que se espera que el valor de la banda de energía ~~en~~^{en} películas delgadas sea menor que para cristales,⁽¹⁷⁾ entonces podemos esperar también que los resultados teóricos para el tamaño de grano se acerquen más a los resultados experimentales correspondientes.

Por último, debemos señalar que la aplicación en películas delgadas de un modelo tridimensional como el propuesto por Šnejdar no es inmediatamente clara, aunque se ha reportado una excelente consistencia en la aplicación de este modelo a películas delgadas semiconductoras de CdSe⁽¹²⁾.

CONCLUSIONES

1) La técnica de evaporación instantánea con paredes calientes es adecuada para la preparación de películas delgadas semiconductoras de CdTe con microestructura policristalina y propiedades de transporte eléctrico homogéneas, siendo una característica de interés el hecho de que tales películas presentan un carácter policristalino sin necesidad de un tratamiento térmico posterior.

2) Si los resultados obtenidos en este trabajo, se superponen a los obtenidos por Menezes⁽¹⁾ y F. Valdez,⁽²⁾ se puede observar la existencia de una temperatura de sustrato óptima (con respecto a las propiedades de transporte electrónico) alrededor de 200 °C (manteniendo $T_p = 450$ °C) para la preparación de películas delgadas de CdTe de baja resistividad.

3) La orientación de los planos (220) (en la estructura tipo zinc-blenda) paralelos a la superficie del sustrato, parece tener relación directa con la baja resistividad de las películas delgadas semiconductoras de CdTe, aunque se requieren mas evidencias para afirmar algo al respecto.

4) Los resultados obtenidos en este trabajo, señalan que la emisión termoiónica de electrones parece ser el mecanismo de transporte de carga más importante en este tipo de películas

delgadas, de acuerdo a los resultados obtenidos de la conductividad eléctrica. Por otro lado, se puso de manifiesto la importancia que tienen las fronteras de grano con respecto a las propiedades de transporte electrónico.

5) Las medidas del tiempo de tránsito de electrones en películas delgadas resulta ser una técnica sumamente eficaz en la determinación de mecanismos de conducción eléctrica en películas delgadas semiconductoras, por lo que un posterior refinamiento de tal técnica es muy importante.

6) La consistencia entre el tamaño de grano medido experimentalmente y su correspondiente calculado teóricamente a partir del modelo de Šnejdar⁽³⁾ no fue lo buena que se esperaba en las películas delgadas semiconductoras de CdTe crecidas en este trabajo. Sin embargo, queda abierto el camino para un estudio posterior acerca de el papel que juegan cada una de las condiciones bajo las cuales es derivado tal modelo.

REFERENCIAS

- 1.- Cornelius A. Menezes, Journal of the Electrochemical Society, vol.127, No. 1. 1980
- 2.- Lawrence L. Kazmerski, Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices Series, chap. 3, pp. 59. 1980.
- 3.- V. Šnejdar and J. Jerhot, Thin Solid Films, 37(1976) pp. 303 - 316.
- 4.- R.L.Anderson, Solid State Electronics, (1962) vol. 5, pp. 341 - 351.
- 5.- A. Van der Ziel, Solid State Physical Electronics, pp. 284 (1957) Prentice Hall.
- 6.- V. Šnejdar et al, Phys. Status Solidi, A, 34(1976) 505.
- 7.- R.L.Petritz, Phys. Rev., 104(1956) 1508.
- 8.- A. Waxman et al, J. Appl. Phys.,36(1965) 168.
- 9.- J. Felix-Valdez et al, resumen para publicación, CIEA Dpto de Física.
- 10.- T.H.Myers et al, J.Appl. Phys., vol. 53. No. 8, Agosto 1988
- 11.- O. Zelaya et al, J. Appl. Phys., 63(2) January 1988.
- 12.- V. Šnejdar, J.Jerhot et al, Thin Solid Films, 36(1976) pp 427 - 430.
- 13.- S.M.Zse, Physics of Semiconductors Devices, John Wiley and Sons, pp.255.
- 14.- R.G.Mankarious, Solid - State Electronics, 7, 702 (1964)

- 15.- J. Jerhot and V. Šnejdar, Thin Solid Films, 52 (1978)
379-395
- 16.- A. J. Strauss, Revue de Physique Appliquée, Section I.2
pp. 167
- 17.- Mukesh Jain et al, Journal of Crystal Growth 86 (1988)
362-366
- 18.- Reinhard Glang et al, Journal of the Electrochemical
Society, vol. 110, No. 5, pp. 105.
- 19.- H. C. de Graaff, Polycrystalline Semiconductors, Solid State
Sciences, 57 (1981) pp. 170. Edit. G. Harbeke.
- 20.- J. S. Blakemore, Solid State Physics, 2nd Edition,
pp. 342. Cambridge University Press.
- 21.- Dave Halliday and R. Resnick, Physics, 3rd edition, pp. 342.

BIBLIOGRAFIA GENERAL

- 1.- W.G. Oldham and A.G. Milnes, Solid State Electronics, Pergamon Press 1964 vol. 7, pp. 153 - 165.
- 2.- R.H. Bube et al, IEEE transactions on electron devices, vol. ED - 31, No. 5, May 1984.
- 3.- Billy L. Crowder et al, Phys. Rev. vol. 150 No. 2 October 1966.
- 4.- J. R. Haynes and W. Shockley, Phys. Rev. vol. 81 No. 5 March 1951.
- 5.- M. Cardenas et al, J. Appl. Phys. 56(10), November 1984
- 6.- D.A. Jeny and R.H. Bube, Phys. Rev., vol. 96, No. 5 December 1954.