

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DE Cds

Rosendo Lozada¹, Paz del Angel, Oel Guzmán, G. Torres-Delgado,
Orlando Zelaya² y José L. Martínez².

Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central L. Cárdenas Núm. 152,
07730, México, D. F.; (1) Depto Física, CINVESTAV, México, D.F.;
(2) Corp. Mex. de Inves. en Materiales, S.A., Saltillo, Coah..

Con el método CBD (Chemical Bath Deposition) se depositaron películas delgadas policristalinas de sulfuro de cadmio (CdS) en vidrio. La caracterización se realizó con Difracción de rayos-X, Espectro-Elipsometría y Microscopía Electrónica de Transmisión. Las propiedades determinadas fueron: ancho de banda prohibido, factores de apantallamiento, estructura cristalográfica y morfología. Los resultados de naturaleza óptica para estas películas, se compararon con los obtenidos para películas crecidas por epitaxia en fase de vapor.

INTRODUCCION

Los compuestos semiconductores tienen gran importancia por su utilidad en la fabricación de dispositivos electrónicos. Ellos pueden ser preparados por diferentes técnicas; en forma de polvo, monocristales o películas, dependiendo de la aplicación que se les quiera dar. En la industria electrónica, el impacto de las películas delgadas en la forma de componentes y dispositivos microminiaturizados es especialmente notable, tal es el caso de los sulfuros y selenuros de cadmio y zinc que, preparados en forma de películas, pueden ser empleados como fotoceldas, por mencionar un ejemplo. El sulfuro de Cadmio (CdS), en forma de película delgada, es de interés por su excelente fotoconductividad y por ende, una consecuencia es su empleo en dispositivos fotoelectrónicos.

La preparación de películas delgadas de compuestos que contengan elementos de los grupos II y VI de la tabla periódica, como el sulfuro de cadmio, se puede efectuar mediante diferentes técnicas, una de las cuales es el método de Deposición por Baño Químico (Chemical Bath Deposition) [1], y consiste en la preparación de un baño químico con la solución alcalina que contenga una sal de cadmio, zinc o plomo, ya sea en forma de sulfatos, nitratos, cloruros o acetatos, y con una solución de un agente reductor que contenga azufre o selenio, se puede emplear tiourea $CS(NH_2)_2$ para la formación de sulfuros y selenoureas $CSe(MH_2)_2$ o dimetil-

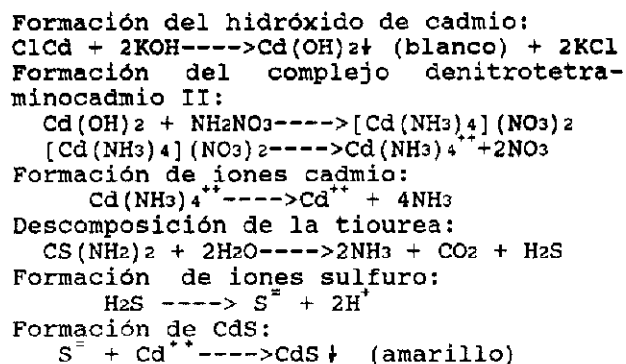
selenourea $(CH_2)_3SeN_2H_2$ para la formación de selenuros. De esta forma, en una solución alcalina el agente reductor se descompone y suministra iones S^- o Se^- al baño químico, mientras que el catión (Cd^{++} , Zn^{++} , Pb^{++}) se obtiene de su respectiva sal. Este procedimiento se ha empleado en la preparación de películas delgadas a las cuales se les han hecho estudios de algunas de sus propiedades físicas tales como: resistividad eléctrica [1], fotoluminiscencia [2] y fotoconductividad [3], con el objeto de ser utilizadas en la preparación de celdas solares [4], entre otras aplicaciones.

El crecimiento de películas de sulfuro de cadmio se llevó a cabo con una sal de cadmio y con tiourea. Los factores que determinan la calidad de estas películas son: los reactivos que se utilizan, la concentración de las soluciones, el pH, la agitación, el sustrato y la temperatura del baño químico. La caracterización de estas películas se realizó por técnicas de Espectro-Elipsométricas, Difracción de Rayos-X y por Microscopía Electrónica de Transmisión.

METODO DE CRECIMIENTO

Se prepararon varias películas sobre sustratos de vidrio utilizando soluciones acuosas de las siguientes sales: cloruro de cadmio ($CdCl_2$) a una

concentración de 0.02 molar, hidróxido de potasio (KOH) a 0.5 molar, nitrato de amonio (NH₄NO₃) a 1.5 molar, y tiourea CS(NH₂)₂ a 0.2 molar; todas ellas fueron diluidas en agua desionizada. La forma en que estas soluciones se mezclan es la siguiente: CdCl₂ con KOH bajo agitación continua, luego se agrega NH₄NO₃ y finalmente se adiciona CS(NH₂)₂, resultando una solución incolora. Esta mezcla final de soluciones se coloca en una parrilla bajo agitación constante; cuando la solución se encuentra entre 80° y 85°C, los portaobjetos se introducen manteniendo dentro de ella durante 40 minutos, y al final de este tiempo se observa la formación de una capa amarilla. En todos los casos se usaron tres deposiciones sobre el mismo portaobjetos. Las reacciones ocurridas durante dichos procesos son:



TECNICAS DE CARACTERIZACION.

En el estudio de estos materiales se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: Espectro Elipsometría, Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica de Transmisión.

La caracterización óptica de las películas se realizó con un Elipsómetro Espectrométrico (EE) [5], con precisión del orden de 10⁻³ y una estabilidad del 3% durante el intervalo de medición. El ángulo de incidencia ϕ fue de 70° ± 0.01, para el cual la mayoría de los semiconductores ofrecen la mayor sensibilidad; con esto es posible determinar los cambios relativos de polarización, entre el haz monocromático incidente y el reflejado. Mediante la determinación del cambio relativo de polarización, se obtiene la información de la función dieléctrica efectiva del material en cuestión. La función dieléctrica efectiva determinada por EE, consiste de una mezcla heterogénea de funciones dieléctricas ópticas dadas por: sustrato, material, medio ambiente, poros, óxidos nativos, etc.. La relación que establece la forma azarosa en que están mezcladas dichas funciones dieléctricas con la efectiva (medida), es dada por la relación [6]:

$$\sum_i f_i \frac{\epsilon_i - \langle \epsilon \rangle}{\epsilon_i + (1/q)\langle \epsilon \rangle} = 0 \quad (1)$$

donde, $i = a, b, c, \dots$, ϵ_i representa la función dieléctrica de varias inclusiones en el material f_i proporciona la fracción volumétrica de las inclusiones en el material, $\langle \epsilon \rangle$ es la función dieléctrica efectiva del material determinada por EE, q es el factor de apantallamiento (factor de microestructura).

Esta relación se deriva a partir de la relación de Clausius-Mossoti [7] y en la cual se supone una mezcla de dipolos puntuales en un medio dado y se aplica solamente en el caso cuasi-estático, es decir, que las dimensiones microestructurales (tamaño de los polí-cristales) sean menores que la longitud de onda de la polarización y la interacción dipolar de las inclusiones sean únicamente de primer orden [8].

Para poder determinar la función dieléctrica del material CdS, ésta se obtiene mediante un ajuste de los parámetros q, f_i , espesor de la película (d), la variación de la función dieléctrica del material a través de la ecuación (1) y la relación de Fresnell

$$\langle \epsilon \rangle / \epsilon_a = \frac{\{ \sin^2 \phi + \sin^2 \phi \tan^2 \phi [(1 + \bar{\rho}) / (1 - \bar{\rho})]^2 \}}{(1)} \quad (2)$$

para un sistema de tres fases ambiente-película-sustrato. Aquí $\bar{\rho}$ es la función elipsométrica dada por los coeficientes de reflexión de Fresnell ($\bar{\rho} = \bar{r}_p / \bar{r}_s$) [9], ϕ es el ángulo de incidencia del haz luminoso y ϵ_a es la constante dieléctrica del aire (1 + 0j).

La caracterización por rayos-X se llevó a cabo en un Difractómetro Siemens D-500, equipado con tubo de ánodo de cobre y un monocromador que garantiza la monocromatización a $K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$. En tanto que el análisis de estas películas a nivel microscópico se realizó en un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 100CX, donde se obtuvieron patrones de difracción electrónica por la técnica convencional de área selecta, e imágenes de campo claro. Con estas dos últimas técnicas se determinaron las fases presentes en la muestra, así como su morfología.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Con el elipsómetro se midieron 5 películas de CdS depositadas en sustratos de vidrio, las cuales previamente fueron enjuagadas en una solución de Bromo-Metanol al 0.02% y secadas con nitrógeno seco. El espectro de la función dieléctrica en cada muestra fue tomado desde 2.2 ev hasta 4 ev con incrementos de 0.1 ev mediante un espectro-elipsómetro automatizado con un

sistema IBM PC compatible [10], tomando un tiempo de adquisición de datos de 30 minutos por muestra. El ajuste de parámetros se efectuó mediante un programa de regresión lineal para funciones de variable compleja, e implementado en el mismo sistema de adquisición de datos [10]. Así, para obtener la función dieléctrica efectiva se fue variando, en las ecuaciones 1 y 2, los parámetros de ajustes f , q y d , hasta encontrar los óptimos, considerando que las películas de CdS presentan una fase cúbica, tal y como se demuestra por los resultados de rayos x y los patrones de difracción de electrones obtenidos para estas películas. En la tabla A se presentan los parámetros obtenidos mediante el ajuste mencionado.

TABLA A

Muestra	$f \pm .001$	$q \pm .05$	$d \pm 10\text{\AA}$
# 6	1	.9	2600
# 8	.85	.9	2600
# 4	.99	.9	2600
# 5	.97	.9	2600
# 3	1	.9	2500

La determinación del ancho de la energía prohibida E_0 , ver tabla B, se obtuvo de los espectros de la parte imaginaria de la función dieléctrica de la película bajo estudio [11].

TABLA B

Muestra	$E_0 \pm .08$ ev. (CBD)	E_0 (Epit ¹¹)
# 6	2.44	2.5
# 4	2.42	2.5
# 5	2.43	2.5
# 3	2.43	2.5

En la tabla B también se muestran los valores de E_0 para las películas de CdS crecidas epitaxialmente con una simetría cúbica [11], y al comparar los valores y parámetros de ajustes obtenidos para las películas crecidas con los dos métodos, se observa una buena concordancia entre ellos, confirmándose la naturaleza cúbica de las películas de CdS crecidas con CBD.

La función dieléctrica $\langle \epsilon \rangle$, por ser un parámetro macroscópico (polarizabilidad eléctrica por unidad de volumen) representa la contribución promedio de las polarizabilidades individuales de las inclusiones macroscópicas en un mate-

rial. De esta forma se puede apreciar la calidad de un material mediante el comportamiento de dicha función dieléctrica. Las transiciones electrónicas en el material se ven fuertemente afectadas en la parte imaginaria de $\langle \epsilon \rangle$. Así, por ejemplo, la primera contribución en la primer transición en $\langle \epsilon \rangle$ se produce en el máximo relativo de la parte imaginaria de ϵ ; por esto, los resultados para estos máximos relativos proporcionan los valores del ancho de banda prohibido del material alrededor de $K=0$. Estos valores (ver Tabla B) son menores que aquellos obtenidos por otras técnicas de crecimiento de CdS.

Este decremento en E_0 es sin lugar a dudas producida por la naturaleza imperfecta de las películas crecidas por CBD. Corrimientos de E_0 hacia menores energías con una concentración considerable de defectos en la red cristalina de los materiales han sido reportados anteriormente [12].

Los parámetros de ajuste (q), (f) y (d) representados en la tabla A proporcionan información microestructural de las películas; así, el parámetro f , cuyos valores oscilan alrededor de 0.9, indica un grado de alta densidad (poco porosos). Aunque el crecimiento por CBD es un proceso de nucleación a baja temperatura (80°C) estos resultados de (f) proporcionan una buena representación del grado de compactamiento del material. Los valores obtenidos para (q), están relacionados con la forma de la microestructura, e indica que los cristaliticos crecen en forma alargada [6], lo que se confirma en las imágenes de campo claro obtenidas con el microscopio. Los espesores (d) fueron obtenidos por la técnica de EE, utilizando la polarizabilidad óptica del medio, son espesores ópticos los cuales están de acuerdo con los precedidos por la cinética de crecimiento [13] de CdS; así mismo, al comparar los valores de E_0 obtenidos en el ajuste con los determinados para las películas crecidas con CBD, en el peor de los casos, hay un error experimental de 0.08 ev, el cual cae dentro del error experimental asociado con la longitud de onda del instrumento.

En la Fig.1 se presenta un ejemplo de los patrones de difracción de rayos-X correspondiente a las película de CdS, y en el se puede observar la presencia de la fase cúbica CdS, aunque también se notan reflexiones asociadas al Cd_2SiO_4 .

La Fig.2 es un ejemplo de los diferentes patrones de difracción de electrones de un cristal típico que conforman a las películas, el cual se indexó como CdS con simetría cúbica y eje de zona [001]. También se muestra la imagen de campo claro, de donde proviene el patrón de difracción anterior, la morfología que presenta este cristal es medianamente regular.

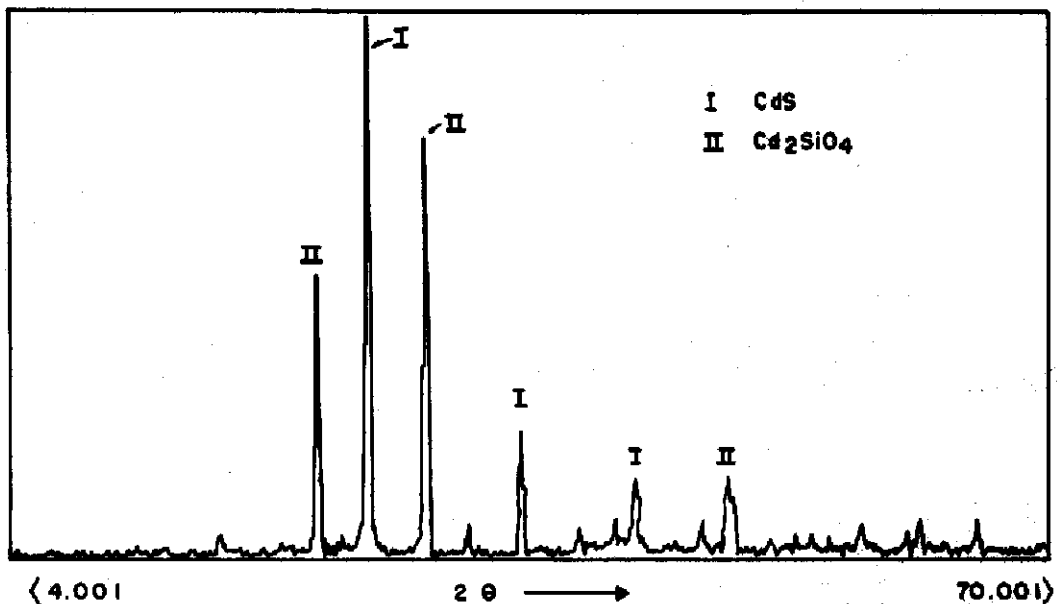


Fig.1.- Patrón de difracción de rayos-X de la película delgada de CdS, donde también se muestra la presencia de la fase Cd_2SiO_4 .



Fig.2.- a) Patrón de difracción electrónica indexado como CdS con eje de zona [001], del cristal mostrado en b).

CONCLUSIONES.

Las películas delgadas de CdS crecidas con el método químico CBD, analizadas con la técnica de Espectro Elipsometría da como resultado que desde el punto de vista óptico, son películas de buena calidad, comparables con aquellas depositadas con técnicas más depuradas, como es el caso de la técnica de la epitaxia en fase de vapor. Los grosores ópticos de las películas estudiadas están ubicados alrededor de 2500 Å.

La caracterización por difracción

de rayos x y de electrones, demuestra que estas películas son de naturaleza policristalina, y están conformadas por cristales de simetría cúbica.

BIBLIOGRAFIA

1. G. Martinez, J. L. Martinez, Appl. Phys. Lett., 40, 12 (1982).
2. M. Gracia-Jimenez, G. Martinez, J. L. Martinez, E. Gomez and Zehe, J. Electrochem. Soc., 131, 2974 (1984).
3. N. R. Pavaskar, C. A. Menezes and A.

- P. B. Sinha, J. Electrochem. Soc., 124, 743 (1977).
4. P. K. Nair and T. M. S. Nair, Solar Cells, 22, 103, (1987).
 5. Martínez M. Carlos, "Implementación de un elipsómetro de analizador rotante", Tesis de Maestría, Depto de Física, UAP, 1986.
 6. D. E. Aspnes. "Local Field effects and effective-medium Theory, a microscopic perspective", American Association of Phys. Teach., 12, 1243 (1982).
 7. J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, J. Wiley & Sons, Eds., N. Y., 1962.
 8. D. E. Aspnes, "Optical Properties of Thin Films", Thin Solids Films, 86, 249, (1982).
 9. J. López Perez, "Interfaz entre un elipsómetro de exploración y una computadora personal compatible con IBM PC.", Tesis de Licenciatura, ECFM, Colegio de Electrónica, UAP, 1990.
 10. V. García Vázquez, "Relaciones de Kramers-Kronig simplificadas", Tesis de Maestría, DFICUAP, 1985.
 11. M. Cardona, M. Weinstein & G. A. Wolff, "Ultraviolet Reflection Spectrum of Cubic CdS", Phys. Rev. 2A, 140, A633 (1965).
 12. J. I. Pankove & P. Sigrain, Phys. Rev., 126, 956 (1962).
 13. M. L. R. Licona Ibarra, "Cinética de formación de Películas de CdS crecidas por el Método de CBD", Tesis de Licenciatura, Escuela de Ciencias Químicas, UAP, 1990.