

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
ESCUELA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



**TOPOGRAFIA Y ANALISIS ELEMENTAL
DE PELICULAS DELGADAS DE TELURU-
RO DE CADMIO (Cd Te).**

**TESIS PROFESIONAL
QUE COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL TITULO DE**

F I S I C O

PRESENTA

GUSTAVO ALONSO HIRATA FLORES

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
ESCUELA DE CIENCIAS BIOLOGICAS

TOPOGRAFIA Y ANALISIS ELEMENTAL DE
PELICULAS DELGADAS DE TELURURO DE
CADMIO (CdTe).

T E S I S P R O F E S I O N A L

QUE PRESENTA:

GUSTAVO ALONSO HIRATA FLORES

APROBADO POR:



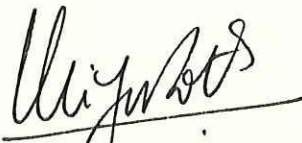
DR. ARTURO SERRANO SANTOYO
Presidente del Jurado



DR. JOSE ALBERTO RUBIO MENDEZ
S i n o d a l



DR. MARIO HUMBERTO FARIAS SANCHEZ
S i n o d a l



DR. MIGUEL ROTH FUCHS
S i n o d a l



DR. LEONEL SUSANO COTA ARAIZA
S e c r e t a r i o

A MIS PADRES CON ADMIRACION

A MIS HERMANOS Y FAMILIARES

A MIS MAESTROS Y COMPAÑEROS

A MIS AMIGOS CON RESPETO

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Mario H. Farías Sánchez, por dirigir con paciencia éste trabajo, por sus explicaciones y observaciones de los resultados obtenidos, por los conocimientos de él adquiridos, por su noble carácter humano.

Al Dr. Leonel S. Cota Araiza de una manera muy especial, por la enseñanza que me brindó en el manejo del Microscopio de Barrido SAM-SEM, por sus valiosas explicaciones experimentales y teóricas, por ser una gran persona.

Al Dr. Feliciano Sánchez-Sinencio, Al Dr. Orlando Zelaya, Al Dr. Juan Luis Peña, Al Dr. Julio Mendoza, Al Dr. Cornelius Menezes, Al Departamento de Física del CINVESTAV-IPN, por el crecimiento de las películas de CdTe.

Al Sr. Gilberto Fuentes por los dibujos y gráficas que realizó con profesionalismo, Al Ing. Francisco Ruiz por la preparación de las muestras, Al Técnico Antonio Ramírez por el trabajo de fotografía, A la Sra. Elizabeth Ceniceros por el empeño que demostró en el mecanografiado de la Tesis.

Al Instituto de Física-UNAM, Laboratorio de Ensenada, por la prestación de las instalaciones durante la realización del trabajo.

RESUMEN

Utilizando las técnicas de análisis de superficies Microscopía Auger de Barrido (Scanning Auger Microscopy, SAM) y Microscopía de Electrones Secundarios (Secondary Electron Microscopy, SEM) se estudiaron en detalle la composición química y el tamaño de grano de siete películas delgadas de Teluro de Cadmio (CdTe). Las películas fueron crecidas mediante la técnica Crecimiento y Recristalización por Gradiente (Gradient Recrystallization and Growth, GREG) bajo diferentes condiciones de presión de Argón (Ar) a una temperatura de 700°C para la fuente y 600°C para el sustrato.

Se muestran micrografías tipo SEM de regiones típicas de cada una de las películas y espectros Auger característicos, antes y después de ser erosionadas con un haz de iones de Ar.

Se analizan estos resultados en base a histogramas de tamaño de grano de cada una de las películas y a una gráfica del tamaño promedio de grano vs. \log_{10} (presión de Ar); además se hace un estudio de las concentraciones de Telurio y Cadmio, cerca de la superficie y en el volumen, así como también de las impurezas encontradas.

Se observa un máximo en el tamaño de grano para presiones de Ar alrededor de 500 mTorr.

Las películas son bastantes puras en el volumen y muestran impurezas típicas (C, O, S, Cl) en la superficie.

ABSTRACT

By using the surface analysis techniques Scanning Auger Microscopy (SAM) and Secondary Electron Microscopy (SEM) we studied in detail the chemical composition and grain size of seven Cadmium Telluride thin films (CdTe). The films were grown by the Gradient Recrystallization and Growth (GREG) technique under several conditions of Ar pressure and source and substrate temperatures of 700°C and 600°C, respectively.

We show SEM micrographs of typical regions of each film and characteristic Auger spectra before and after erosion by Ar⁺ bombardment.

We analyze these results by means of grain size bar diagrams for each film and average grain size vs. log₁₀ (Ar pressure) graphs; besides, we study the Cd and Te concentrations close to the surface and in the bulk, as well as of the impurities seen.

There is a maximum for the grain size at Ar pressure close to 500 mTorr.

These films are very pure in the bulk and show characteristic impurities (C, O, S, Cl) on the surface.

I N D I C E

| | Pag. |
|--|------|
| INTRODUCCION | 1 |
| CAP. 1 ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER | 4 |
| CAP. 2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO | 8 |
| CAP. 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 10 |
| 3.1 Micrografías SEM | 14 |
| 3.2 Espectros Auger: SAES y PAES | 22 |
| CAP. 4 ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES | 27 |
| 4.1 Evaluación de las Concentraciones | 27 |
| 4.2 Evaluación del Tamaño de Grano..... | 39 |
| APENDICE | 46 |
| BIBLIOGRAFIA | 49 |

I N T R O D U C C I O N

Los trabajos que el hombre ha realizado para aprovechar la energía en cualquiera de sus manifestaciones en la naturaleza, han sido de gran importancia tanto para su supervivencia como para su comodidad. El factor más importante para este propósito es sin duda alguna el económico, es decir, existen métodos para transformar energía relativamente costosos --bles que nos permiten aplicarlos en la práctica. Como ejemplos mencionaremos la conversión de energía mecánica a energía eléctrica, de eléctrica a luminosa, de térmica a mecánica, entre otros. Sin embargo, existen otros procesos que aún no se han desarrollado completamente y que también contribuyen a este aprovechamiento de la energía, un ejemplo claro es la conversión de luz solar (radiación electromagnética) a energía eléctrica. Lo anterior solamente ocurre en algunos materiales semiconductores y se le conoce como efecto fotovoltaico¹⁸. Este efecto se lleva a cabo cuando incide luz solar directamente sobre la superficie del material, excitando térmicamente¹⁸ algunos electrones de la banda de valencia y haciéndolos saltar a la banda de conducción, dando como resultado la creación de una corriente electrónica. Como esto ocurre en la región cercana a la superficie, es suficiente fabricar películas delgadas del material, y así reducir al mínimo el costo de producción.

En los últimos años se ha estudiado el Telururo de Cad-

mio (CdTe)¹⁹ con el fin de entender y mejorar sus propiedades y características de semiconductor y por lo económico - que resultaría utilizarlo principalmente en la construcción de celdas solares, así como también en la fabricación de detectores de radiación en infrarrojo¹⁸, detectores de partículas nucleares¹⁸, entre otros.

Recientemente se ha desarrollado en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN) una nueva técnica para crecer películas delgadas de Telururo de Cadmio (CdTe). Esta Técnica es una modificación de la técnica Transporte de Vapor a Espacio Cerrado (Close-Space Vapor Transport, CSVT)¹. La modificación consiste en agregar al sistema CSVT una pared de grafito que encierra al sustrato y a la fuente para mantener un gradiente de temperatura entre ellos y así lograr que la película se deposite sobre el sustrato con más uniformidad. A este nuevo método se le denomina Hot-Wall Close Space Vapor Transport (HWCSVT) ó Crecimiento y Recristalización por Gradiente (Gradient Recrystallization and Growth, GREG)⁴.

La técnica GREG permite crecer películas policristalinas de CdTe con un tamaño de grano relativamente grande comparado con el que se obtiene empleando otros métodos de igual sofisticación¹. Este parámetro, el tamaño de grano, es muy importante para su uso como celda solar porque a mayor tamaño de grano, existe un número menor de centros de recombinación y con esto una mayor eficiencia en el dispositivo.

En este trabajo se llevó a cabo la determinación del tamaño de grano (calidad cristalina) de una serie de siete películas delgadas de CdTe crecidas en un sistema GREG. Durante el crecimiento de las películas se utilizó una atmósfera de argón (Ar) a diferente presión para cada una de ellas. Además se hace un estudio detallado de las concentraciones de Telurio y de Cadmio en la superficie y en el volumen de cada una de las muestras, así como también de los contaminantes que aparecen. Para éste propósito se utilizan las técnicas de análisis de superficies Microscopía de Barrido Auger (Scanning Auger Microscopy, SAM) y Espectroscopía de Electrones Auger (Auger Electron Spectroscopy, AES) respectivamente. El objetivo principal de este trabajo es verificar cuál es la presión más adecuada para obtener películas de mejor calidad cristalina cuando se mantienen constantes la separación entre el sustrato y la fuente y el gradiente de temperatura entre ellos.

Después de analizar los resultados se observa una mayor calidad cristalina a presiones alrededor de 500 mTorr. Las películas son muy puras en el volumen y presentan impurezas típicas en la superficie.

ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER.

La espectroscopía de electrones Auger (Auger Electron Spectroscopy, AES) es una técnica que nos permite identificar con precisión todos los elementos químicos de la superficie de cualquier material sólido, excepto el hidrógeno y el helio²⁰. También es posible mediante ésta técnica cuantificar los porcentajes de concentración de dichos elementos. Esta espectroscopía se basa en un fenómeno físico conocido como proceso Auger^{6,14}.

El proceso Auger ocurre de la siguiente manera: Cuando se excita un átomo (con un haz de electrones de alta energía) éste libera un electrón de alguno de sus niveles electrónicos internos, por lo cual queda ionizado dando lugar a un hueco electrónico. De esta manera el átomo tiende a quedar en un estado de mínima energía haciendo que un segundo electrón, proveniente de alguno de sus niveles electrónicos superiores, ocupe dicho hueco. En esta transición se libera cierta cantidad de energía que es capturada por un tercer electrón del mismo átomo; y si éste electrón adquiere la energía cinética suficiente como para ser emitido a la superficie de vacío, puede colectarse como electrón Auger.

Por ejemplo, en la figura 1(a), se tiene un esquema energético de los niveles electrónicos de un átomo al cual se le ha excitado un electrón de la capa K. El átomo queda ioni

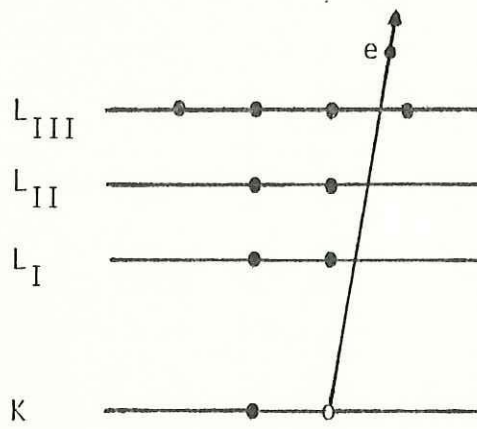


Fig. 1 (a)

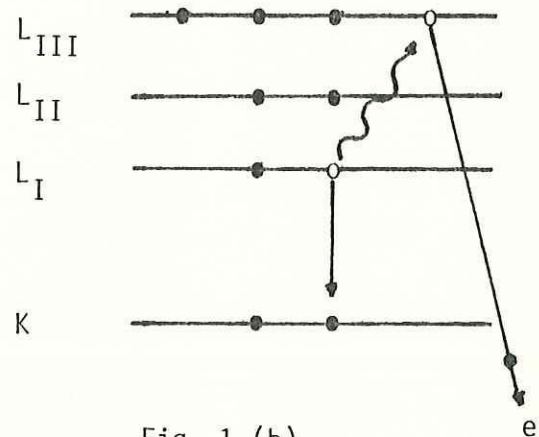


Fig. 1 (b)

zado y tiende a regresar a su estado base mediante un electrón de la capa L_I (ver figura 1(b)) que cae a la capa K, de ésta manera libera cierta cantidad de energía que es capturada por un tercer electrón de la capa L_{III} . Si éste electrón adquiere la energía cinética suficiente para salir al vacío se colecta mediante un colector adecuado, como un electrón Auger $KL_I L_{III}$. El proceso anteriormente descrito se conoce como emisión de electrones Auger.

El procedimiento experimental consiste en excitar los átomos de la superficie del material que se analiza, con un haz de electrones de alta energía (3KeV-10KeV); de ésta manera es posible que ocurran transiciones Auger con una alta probabilidad. Estos electrones Auger se colectan en un detector apropiado y a la vez se les mide la energía cinética que adquirieron en la transición. Con estos datos se realiza una

gráfica de $N(E) \cdot E$ vs. E para obtener un espectro de energía que se le denomina espectro Auger. En dicho espectro aparecen unos pequeños picos (debido a las transiciones) en diferentes posiciones energéticas y si derivamos la función $N(E) \cdot E$ se detectan estos picos con mayor facilidad. Para identificar los elementos químicos que el espectro indica se comparan las posiciones energéticas del espectro derivado con los de un patrón previamente obtenido para elementos muy puros¹⁷. En algunos casos la forma del pico nos puede indicar si se trata de un elemento o de un compuesto.

La energía con que salen los electrones Auger es característica del átomo donde ocurre la transición, debido a que todos los elementos químicos tienen distribuidos sus electrones en capas y subcapas con energías de amarre diferente. Las transiciones Auger ocurren entre los niveles electrónicos K, L, M y N incluyendo sus respectivos subniveles, algunas con mayor probabilidad que otras.

Los electrones tienen una alta probabilidad de sufrir colisiones inelásticas después de recorrer unas cuantas capas atómicas²⁰. Esto hace que la espectroscopía Auger sea muy sensible a la superficie. La sensibilidad de ésta técnica está determinada por la probabilidad de las transiciones Auger involucradas, por la energía y la corriente del haz de electrones y por la eficiencia que tiene el analizador para coleccionar los electrones emitidos.

La magnitud pico a pico de un pico Auger del espectro-derivado se puede relacionar directamente con los porcentajes de concentración del elemento químico que produce los electrones Auger. Estas concentraciones son calculadas de varias maneras, una de las más comunes es mediante la fórmula siguiente:

$$C_x = \frac{\frac{A_x}{S_x}}{\sum_{e} \frac{A_{oe}}{S_{oe}}} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde A_x es la amplitud pico a pico del elemento x , S_x su sensibilidad correspondiente respecto a la de la plata ($S_{Ag} = 1$) y la suma incluye todos los elementos que aparecen en el espectro¹⁷.

Una de las ventajas que ésta técnica ofrece es que se pueden analizar áreas específicas de la superficie del material, barriendo varias veces la región de interés con el cañón electrónico y promediando los datos colectados. Es posible obtener espectros Auger de regiones puntuales del tamaño del haz de electrones (~ 500 angstroms) sobre diferentes puntos de la muestra.

Una ventaja más es que se pueden determinar perfiles de concentración erosionando varias monocapas de la superficie del material con un cañón de iones de argón.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

La Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) es una técnica que se utiliza para obtener imágenes (micrográficas) de la superficie de las muestras que se analizan, con alta claridad y profundidad de campo, es decir, con alta resolución espacial²⁰.

Mediante ésta técnica se obtienen imágenes ya sea de electrones secundarios ó de corriente absorbida. Para el caso de una imagen de electrones secundarios el procedimiento consiste en barrer (scanning) la superficie con un haz de electrones y a la vez coleccionar los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) que se emiten por la excitación del cañón electrónico; para lograr una imagen de corriente absorbida el procedimiento consiste en medir la corriente que circula a través de la muestra en cada punto donde incide el haz. En los dos casos, la información que se colecta, ya sea el número de electrones emitidos o absorbidos, se almacena en una memoria y después se procesa para formar la imagen (micrografía SEM). La máxima resolución que se puede lograr la determina el tamaño del haz de electrones (0.05 micras).

Cuando el material es de alta resistividad es necesario recubrir la superficie con una capa de material conductor para aterrizarlo y así evitar que se cargue electrostáticamente. Algunas veces esto se puede evitar disminuyendo la in-

tensidad del haz de electrones.

Una ventaja de ésta técnica es que permite identificar directamente de las imágenes, regiones específicas de las muestras, para su posterior análisis químico con espectroscopía Auger. Otra ventaja es que se pueden observar las condiciones topográficas a lo largo de la superficie del material, ya que es necesario en algunos casos, cuantificar la homogeneidad o heterogeneidad de algunos materiales, principalmente de películas delgadas policristalinas, como es nuestro caso.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema de análisis de superficies (Multiprobe PHI-595), el cual consiste básicamente de una cámara de ultra-alto vacío (10^{10} Torr), un analizador de espejo cilíndrico (CMA), un cañón de electrones (que opera desde 1.5 kV hasta 30 kV con un haz de 500 angstroms de diámetro), un detector de electrones y un cañón de iones de argón (para la limpieza de la superficie de las muestras). (Ver figura 2).

Este sistema permite obtener la composición química de la superficie de materiales sólidos de una manera rápida y precisa. La mayor ventaja que ofrece es la resolución espacial para el análisis químico de regiones muy pequeñas y que el espectrómetro puede ser controlado mediante un sistema analítico computarizado. La colección de datos Auger se pueden adquirir sobre regiones específicas (SAES) de la muestra, barriendo su superficie varias veces y promediando para lograr un espectro confiable. Es posible coleccionar datos sobre puntos (PAES) del tamaño del haz electrónico. Una ventaja más es que se pueden fotografiar regiones (micrográficas SEM) con amplificaciones hasta de 100,000X.

En este trabajo se estudiaron siete películas delgadas de Teluro de Cadmio (CdTe) crecidas por la técnica GREG (Ver apéndice A, pag. 46) bajo diferentes condiciones de

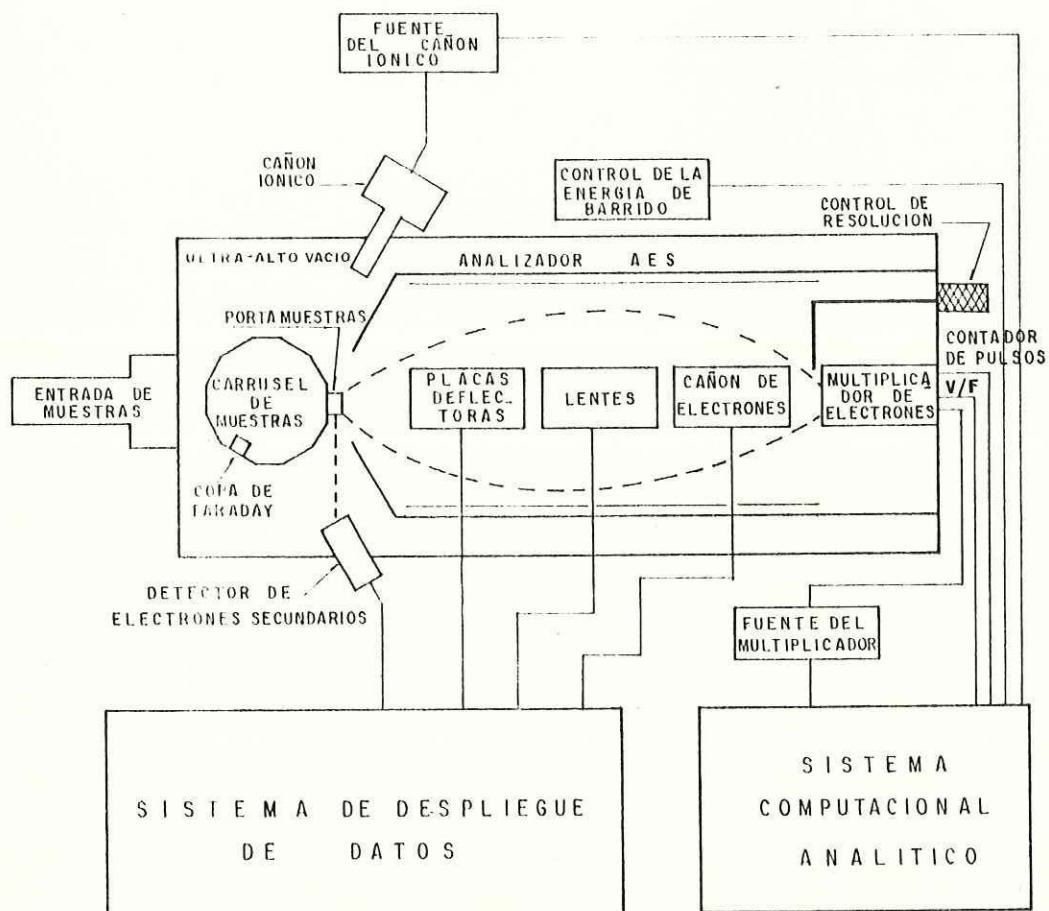


Fig. 2 . DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL MICROSCOPIO DE BARRIDO AUGER SAM - SEM

presión de argón (ver tabla I, pag. 13). Todas las muestras fueron crecidas utilizando polvo Balzers de CdTe de 99.998% de pureza. Los sustratos de las siete muestras son de vidrio Pyrex "CORNING'S 7059". El gas argón utilizado en todos los crecimientos es de INCARMEX, S. A. de C. V. (UNION-CARBIDE) con una pureza de 99.9998%. La presión residual de la cámara de vacío del sistema GREG fué en todos los casos $p 10^{-3}$ Torr. (presión antes de introducir el argón), la cual es al menos un orden de magnitud menor que la mínima presión de Ar utilizada durante el crecimiento de las películas.

Todos los vidrios tuvieron la misma limpieza:

- 1) Tallado en esponja en agua y jabón.
- 2) 10 minutos de Ultrasonido en Tricloroetileno.
- 3) 10 minutos en Tricloroetileno en ebullición.
- 4) 10 minutos Ultrasonido en acetona.
- 5) 10 minutos en acetona en ebullición.
- 6) 30 minutos ultrasonido en agua destilada.

Todas las muestras fueron crecidas a temperaturas de fuente de 700°C y temperaturas de sustrato de 600°C, con una separación de 5 mm entre ellos.

Se introdujeron las películas dentro de la cámara de vacío del sistema de análisis de superficies (PHI-595). Enseguida se escogió la región más representativa de cada una de las muestras y se tomaron micrografías SEM (ver pag. 14)

.....(continua en la pag. 21)

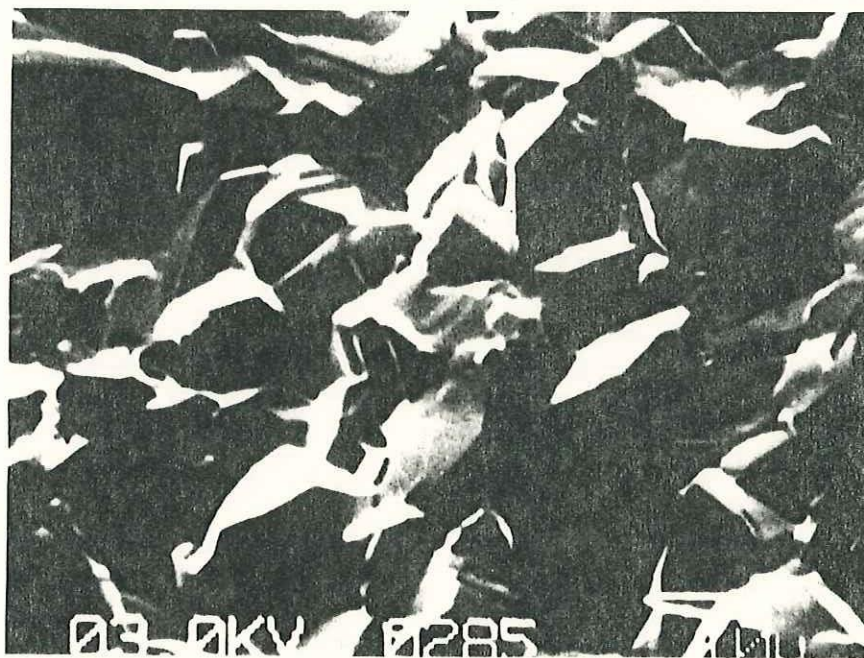
TABLA. I.- Datos individuales de las diferentes películas delgadas de CdTe crecidas en una atmosfera de Ar, mediante la tecnica GREG.

| No. de muestra | Fecha de crecim. | Tiempo efectivo de crecim. | Espesor promedio (μm) | Razon de crecim. ($\mu\text{m}/\text{min}$) | Presión nominal (Torr) | Presión real (Torr) |
|----------------|------------------|----------------------------|------------------------------------|---|------------------------|---------------------|
| 1 | 19/1/85 | 4 min. | 86 | 21.5 | 0.070 | 0.370 |
| 2 | 18/1/85 | 5 min. | 86 | 17.2 | 0.210 | 0.800 |
| 3 | 17/1/85 | 5 min. | 89 | 17.8 | 0.500 | 1.5 |
| 4 | 17/1/85 | 5 min. | 78 | 15.6 | 1.0 | 4.3 |
| 5 | 16/1/85 | 10 min. | 41 | 4.1 | 20.0 | 20.0 |
| 7 | 21/1/85 | 12 min. | 22 | 1.8 | 55.0 | 55.0 |
| 6 | 15/1/85 | 10 min. | 9 | 0.9 | 105.0 | 105.0 |

MICROGRAFIAS SEM



Micrografía 1: CdTe(600°C-700°C), P=0.070 Torr,
1000X, 3kV, 1 nA.



Micrografía 2: CdTe(600°C-700°C), P=0.210 Torr,
1000X, 3 kV, 1 nA.



Micrografía 3: CdTe(600°C-700°C), P=0.210 Torr,
500X, 3 kV, 1 nA.



Micrografía 4: CdTe(600°C-700°C), P=0.500 Torr,
750X, 3 kV, 1 nA.



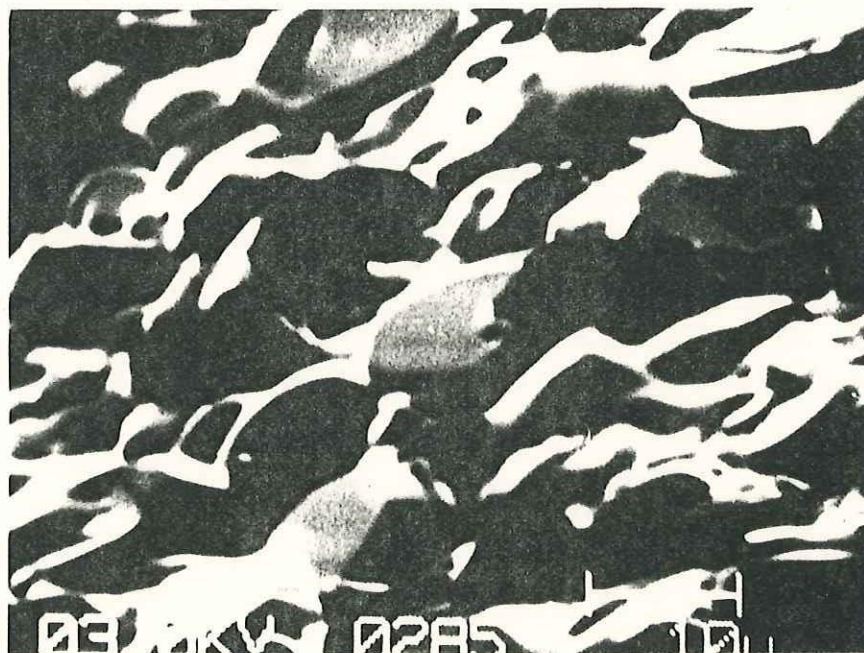
Micrografia 5: CdTe(600°C-700°C), P=0.5 Torr,
750X, 3 kV, 1 nA.



Micrografia 6: CdTe(600°C-700°C), P=1.0 Torr,
500X, 3 kV, 1 nA.



Micrografía 7: CdTe(600°C-700°C), P=20.0 Torr.
Región 1, 1500X, 3kV, 20 nA.



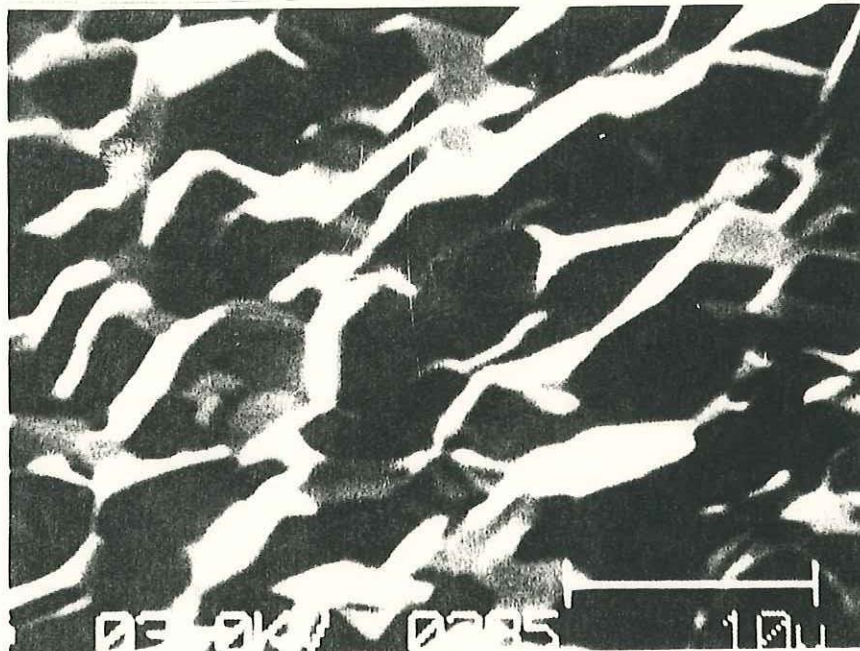
Micrografía 8: CdTe(600°C-700°C), P=20 Torr,
Región 1, 1500 X, 3 kV, 15nA.



Micrografía 9: CdTe(600°C-700°C), P=20 Torr,
Región 2, 1500X, 3kV, 20nA.



Micrografía 10: CdTe(600°C-700°C), P=55 Torr,
1000X, 3 kV, 1 nA.



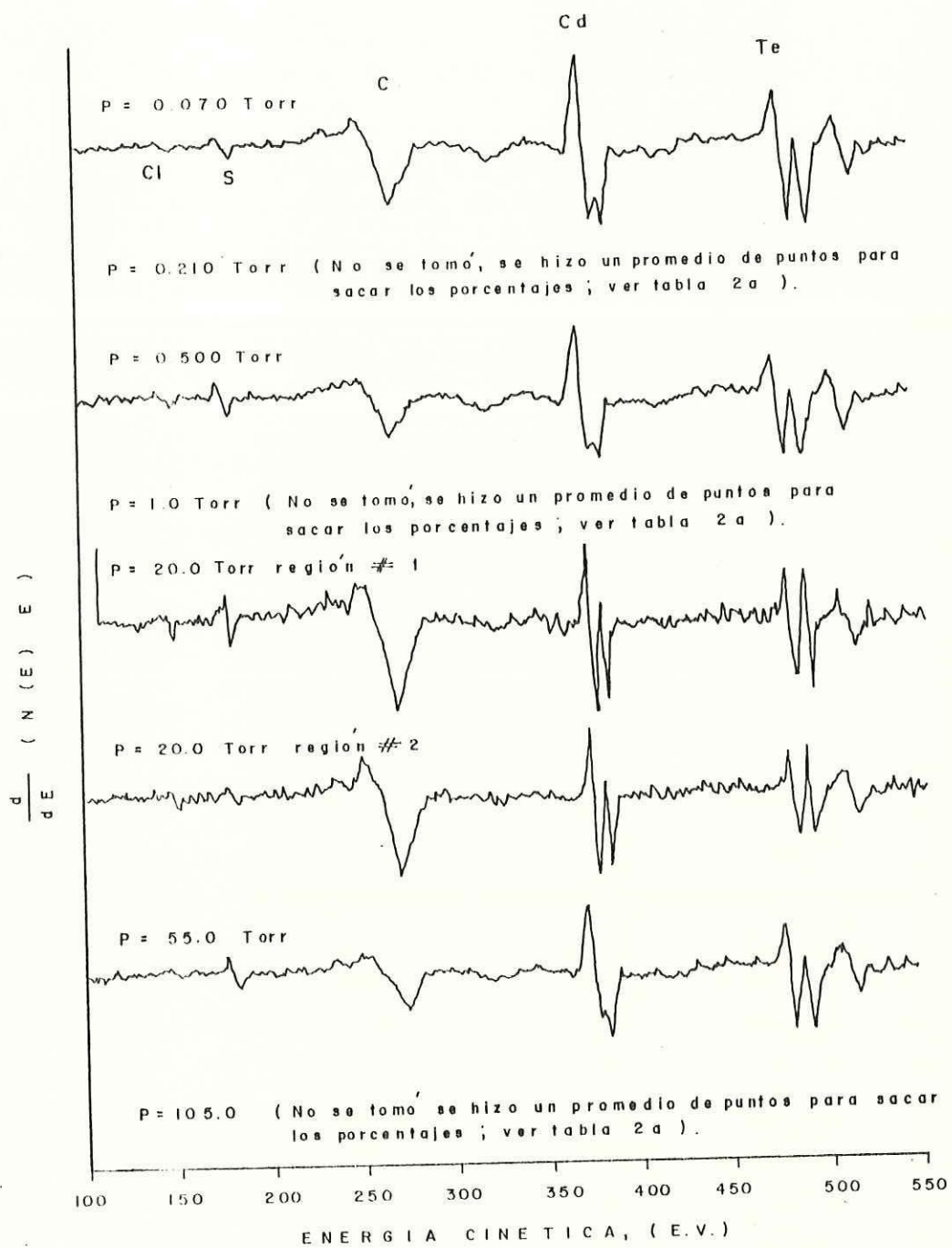
Micrografía 11: CdTe(600°C-700°C), P=105 Torr,
2500X, 3kV, 1 nA.

Se buscó una amplificación adecuada para incluir un número suficiente de monocristales (grano) y así obtener un muestreo estadísticamente significativo.

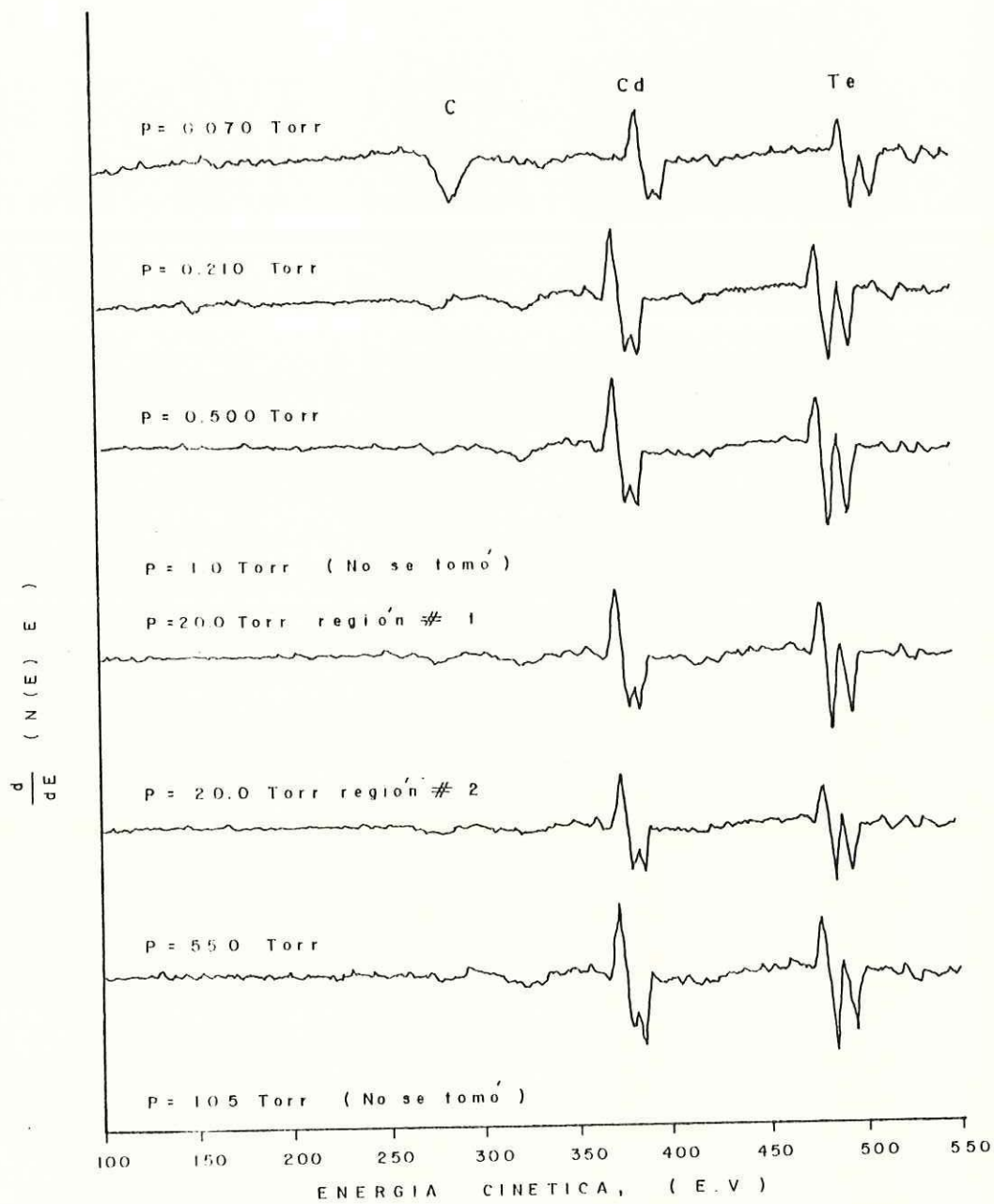
Enseguida se tomaron espectros Auger de dos tipos: SAES (ver pags. 23-24) barriendo las regiones que se muestran en las micrografías SEM, y PAES (ver pags. 25-26) sobre puntos, del tamaño del haz electrónico, localizados en los granos cristalinos. Dichos espectros fueron tomados antes y después de erosionar la muestra con el cañón de iones de argón.

Durante los experimentos se mantuvo un voltaje de aceleración del haz de electrones de 3 kV y una corriente electrónica de 10 a 15 nanoamperes (nA), y algunas veces de 20 o 30 nA, cuando la muestra no se cargaba electrostáticamente. Con esto se pudo obtener la composición química promedio de la superficie y en varios puntos representativos de cada una de las muestras. La presión en la cámara de vacío del sistema PHI-595 fué siempre menor que 8×10^{-10} Torr en todos los casos.

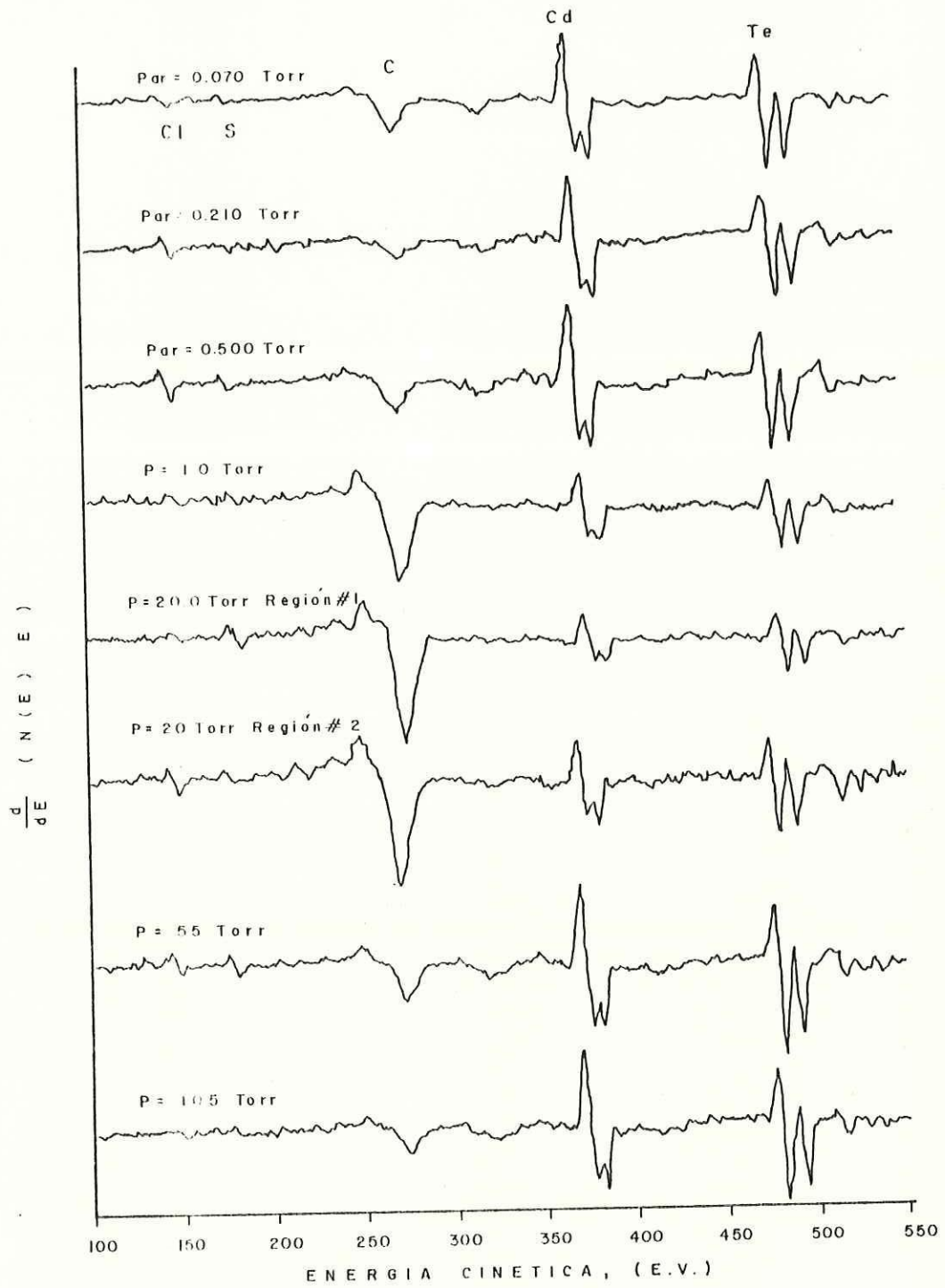
ESPECTROS AUGER: SAES Y PAES



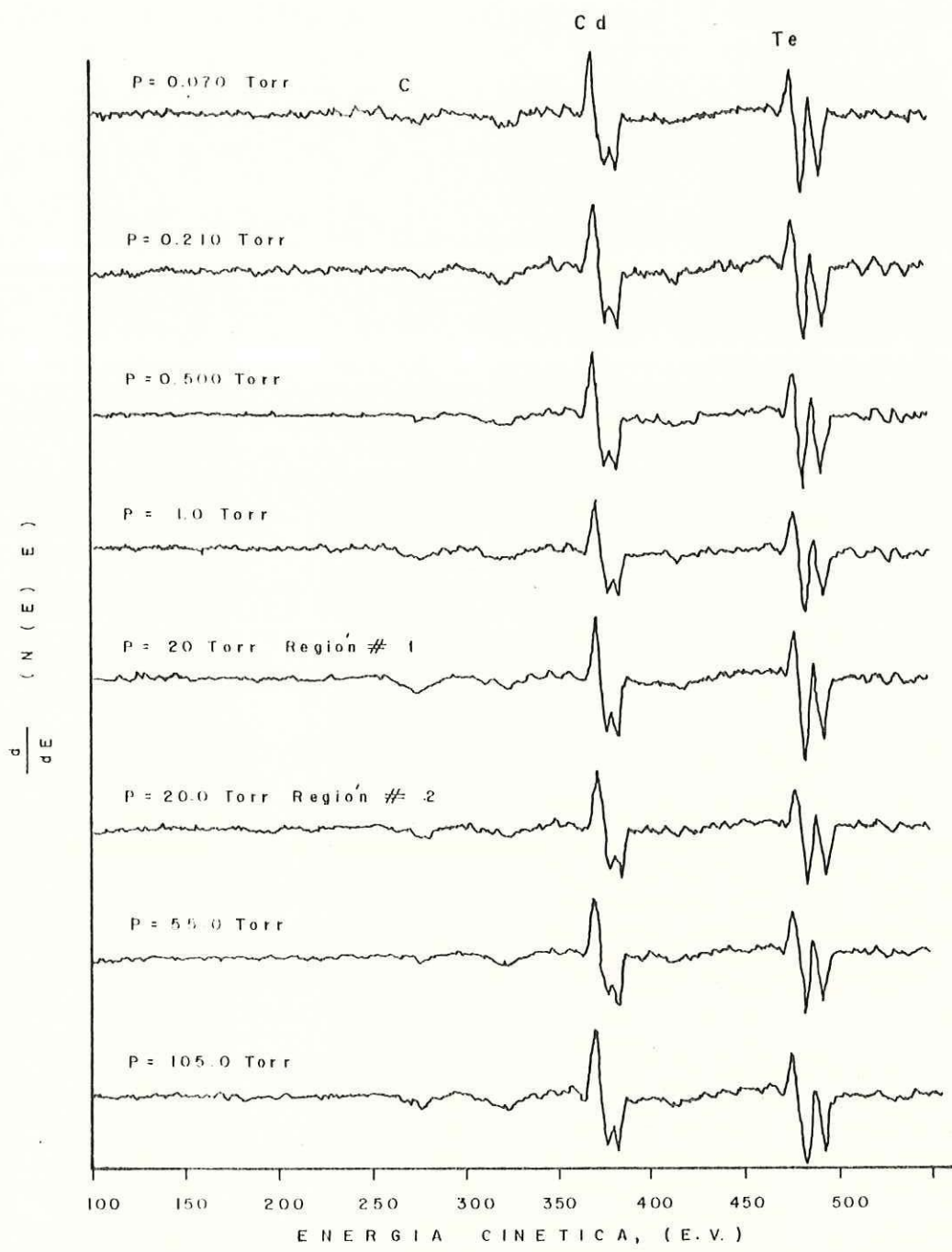
Espectros Auger correspondientes a regiones (SAES) antes de erosionar con Ar.



Espectros Auger correspondientes a regiones (SAES) después de erosionar con Ar.



Espectros Auger correspondientes a puntos (PAES) antes de erosionar con Ar.



Espectros Auger correspondientes a puntos (PAES) despues de erosionar con Ar.

ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1.- Evaluación de las Concentraciones

De los espectros Auger que se obtuvieron barriendo las regiones mostradas en las micrografías SEM (pags. 14-20), y en diferentes puntos sobre monocristales con diferente dirección cristalográfica, se calcularon los porcentajes de concentración de los elementos químicos que dichos espectros indican, antes y después del erosionado con argón. Para éste propósito, se midieron las alturas de los picos principales directamente de los espectros y se sustituyeron los valores obtenidos, en la ecuación 1 (ver pag. 7). Se utilizaron los factores de sensibilidad que se dan para cada elemento químico en la referencia 17. Los valores numéricos obtenidos se muestran en las tablas II-V (pags. 28-29). Con éstos valores se realizaron gráficas de porcentajes de (O, C, Cd, Te) vs. \log_{10} (presión de Ar), (ver pags 30-37). De éstos resultados se concluye lo siguiente:

- Todas las películas tienen contaminación en la superficie (C, S, O, Cl) en diferentes cantidades.

- Cinco de ellas (#'s: 1, 3, 5, 6 y 7) (ver tabla I de la pag 13), se limpian de contaminantes después de erosionar algunas capas atómicas mediante bombardeo con Ar, durante 10 minutos. En algunos casos sigue apareciendo carbono -

.....(continua en la pag. 38)

TABLA II.- Valores de las concentraciones correspondientes a regiones (SAES) antes de erosionar con Ar.

| | Te % | Cd % | C % | O % | S % | Cl % |
|-------------------------|------|------|-----|-----|-----|------|
| 0.070 Torr | 30 | 17 | 35 | 13 | 2 | 2 |
| 0.210 Torr | 43 | 24 | 14 | 11 | 7 | 1 |
| 0.500 Torr | 32 | 18 | 26 | 16 | 2 | 4 |
| 1.000 Torr | 32 | 15 | 41 | 8 | 3 | 1 |
| 20.0 Torr región # 1 | 23 | 16 | 42 | 10 | 3 | 4 |
| 20.0 Torr región # 2 | 21 | 17 | 47 | 10 | 3 | 2 |
| 55.0 Torr | 34 | 18 | 29 | 13 | 2 | 5 |
| 105.0 Torr | 48 | 24 | 19 | 6 | 1 | 2 |

TABLA III.- Valores de las concentraciones correspondientes a regiones (SAES) después de erosionar con Ar.

| | Te % | Cd % | C % | O % | S % | Cl % |
|-------------------------|------|------|-----|-----|-----|------|
| 0.070 Torr | 63 | 24 | 8 | 4 | 1 | 1 |
| 0.210 Torr | 56 | 27 | 8 | 6 | 2 | 1 |
| 0.500 Torr | 60 | 26 | 8 | 3 | 2 | 1 |
| 1.0 Torr | | | | | | |
| 20.0 Torr región # 1 | 63 | 26 | 8 | 1 | 1 | 1 |
| 20.0 Torr región # 2 | 55 | 26 | 13 | 4 | 1 | 1 |
| 55.0 Torr | 62 | 27 | 6 | 3 | 1 | 1 |
| 105.0 Torr | | | | | | |

TABLA IV .- Valores de las concentraciones correspondientes a puntos (PAES) antes de erosionar con Ar .

| | Te % | Cd % | C % | O % | S % | Cl % |
|-------------------------|------|------|-----|-----|-----|------|
| 0.070 Torr | 39 | 20 | 30 | 6 | 2 | 1 |
| 0.210 Torr | 44 | 23 | 17 | 9 | 5 | 1 |
| 0.500 Torr | 42 | 20 | 22 | 9 | 5 | 2 |
| 1.0 Torr | 24 | 10 | 60 | 6 | 0 | 0 |
| 20.0 Torr región # 1 | 18 | 6 | 67 | 4 | 2 | 3 |
| 20.0 Torr región # 2 | 16 | 7 | 66 | 10 | 2 | 1 |
| 55.0 Torr | 39 | 19 | 27 | 8 | 3 | 3 |
| 105.0 Torr | 46 | 21 | 22 | 6 | 2 | 1 |

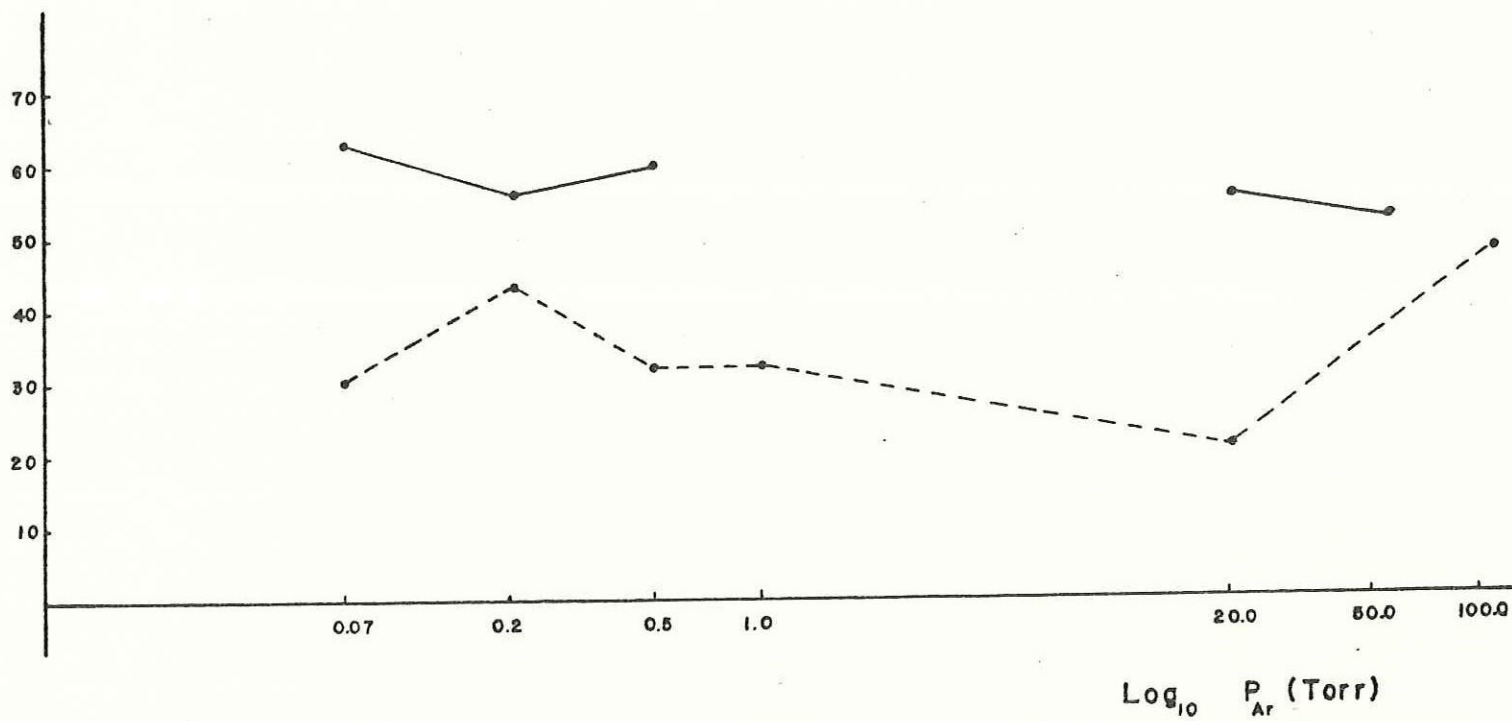
TABLA V .- Valores de las concentraciones correspondientes a puntos (PAES) después de erosionar con Ar .

| | Te % | Cd % | C % | O % | S % | Cl % |
|-------------------------|------|------|-----|-----|-----|------|
| 0.070 Torr | 60 | 25 | 11 | 2 | 1 | 1 |
| 0.210 Torr | 53 | 25 | 7 | 5 | 2 | 1 |
| 0.500 Torr | 62 | 28 | 6 | 2 | 1 | 1 |
| 1.0 Torr | 60 | 25 | 11 | 4 | 0 | 0 |
| 20.0 Torr región # 1 | 54 | 25 | 17 | 1 | 2 | 1 |
| 20.0 Torr región # 2 | 58 | 26 | 12 | 2 | 1 | 1 |
| 55.0 Torr | 60 | 27 | 8 | 3 | 1 | 1 |
| 105.0 Torr | 58 | 26 | 12 | 2 | 1 | 1 |

% Concentración

Telurio

SAES



----- ANTES DE EROSIONAR

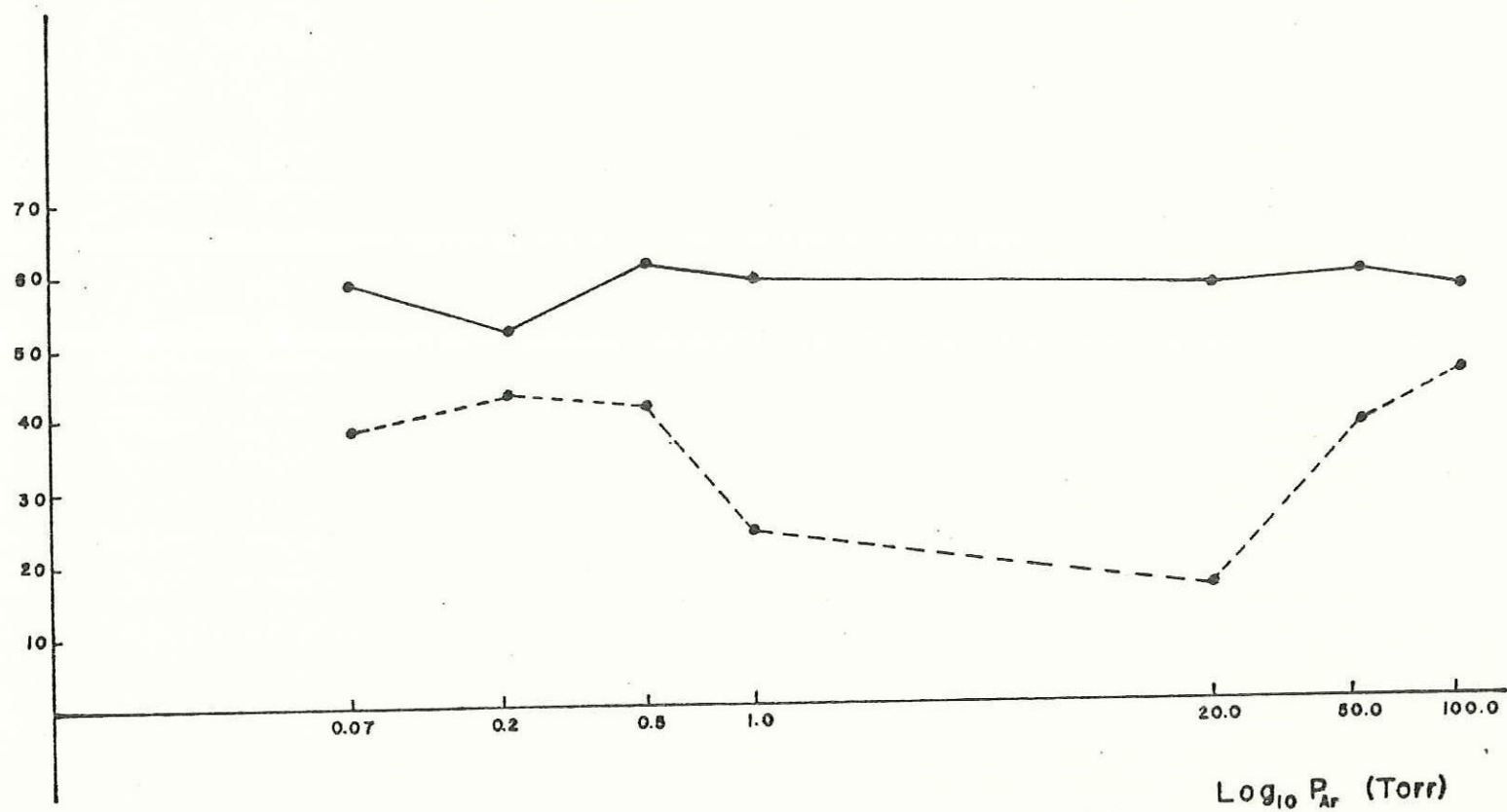
————— DESPUES DE EROSIONAR

Figura 3(a). Gráfica de concentración de Te vs. \log_{10} (presión de Ar)

% Concentración

Telurio

PAES



----- ANTES DE EROSIONAR

————— DESPUES DE EROSIONAR

Figura 3(b). Gráfica de concentración de Te vs. \log_{10} (presión de Ar)

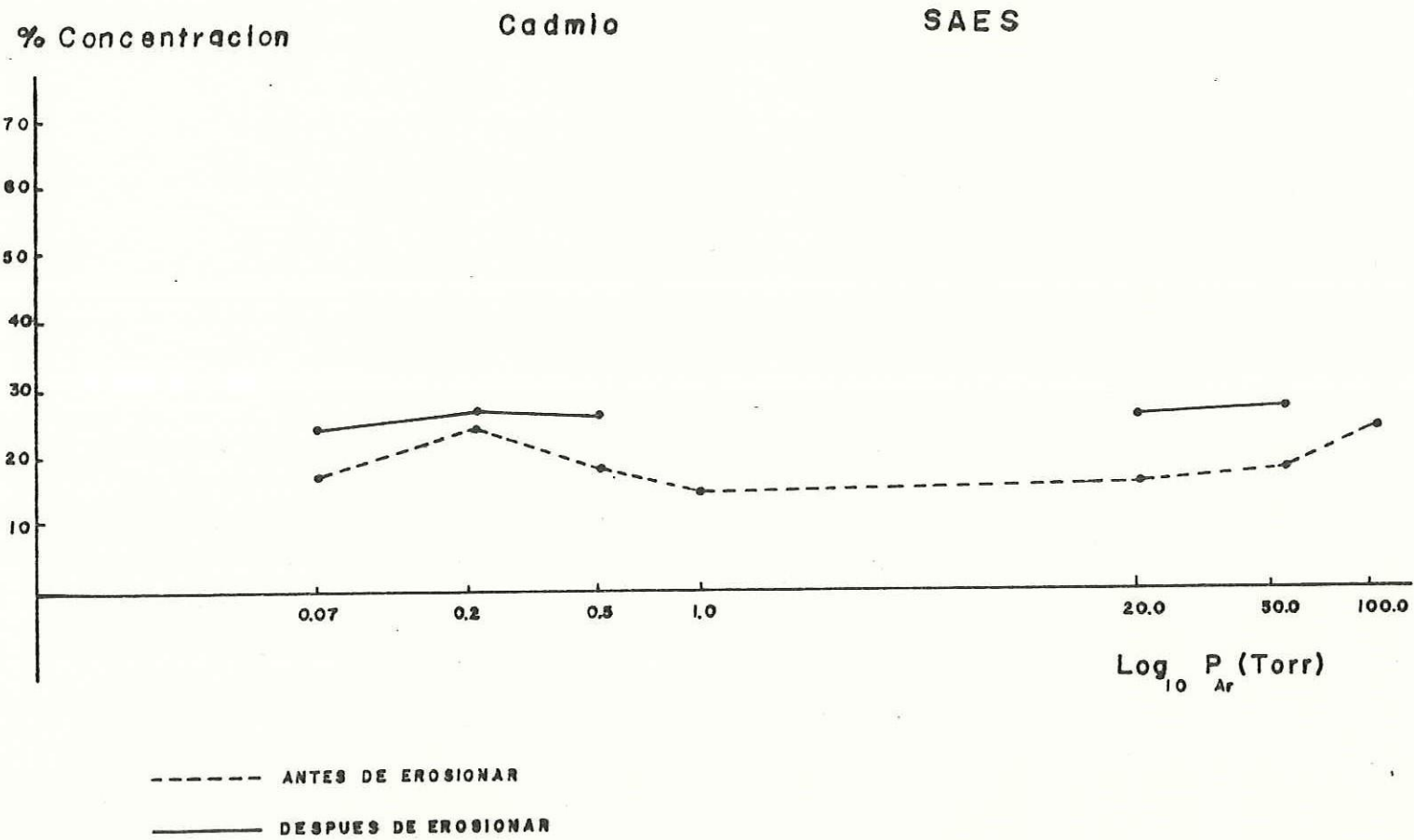
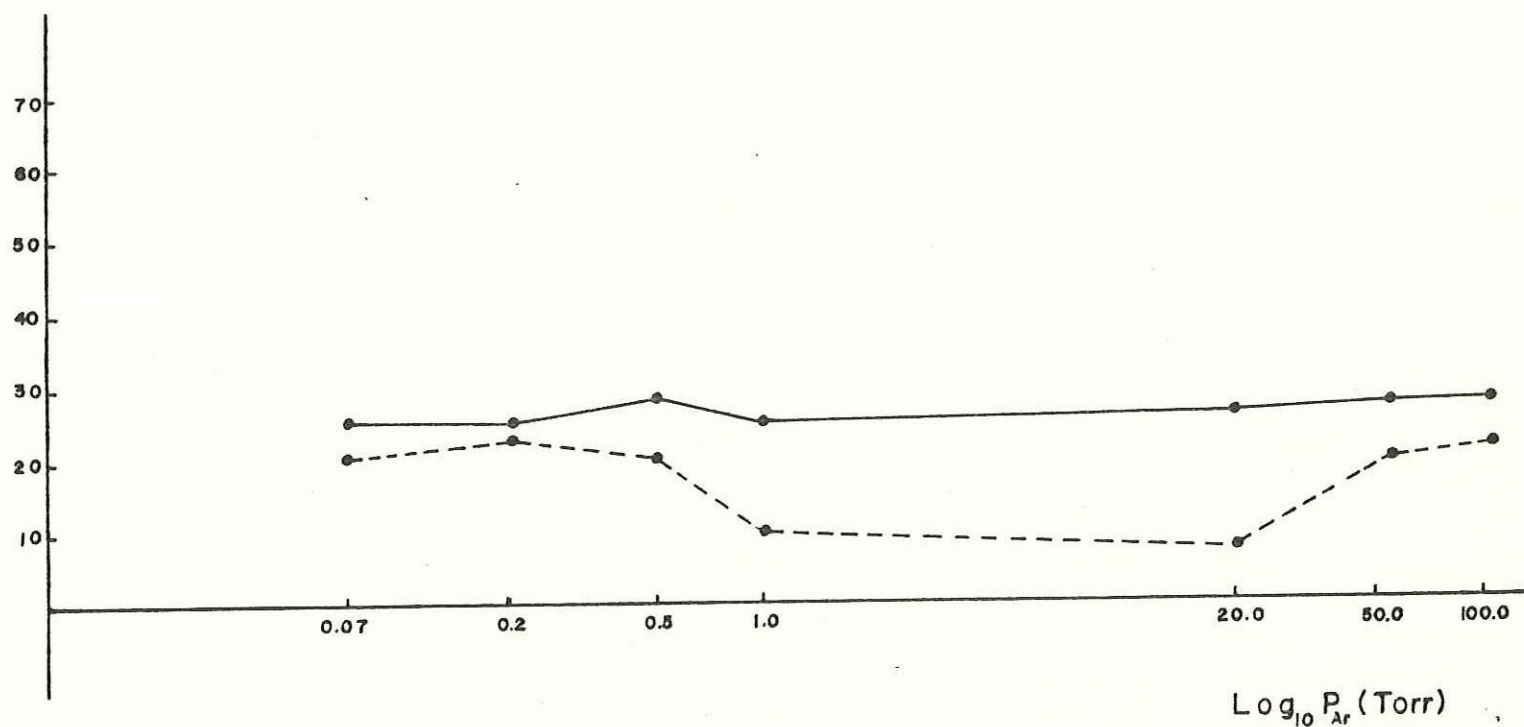


Figura 3(c). Gráfica de Concentración de Cd vs. \log_{10} (presión de Ar)

% Concentración

Cadmio

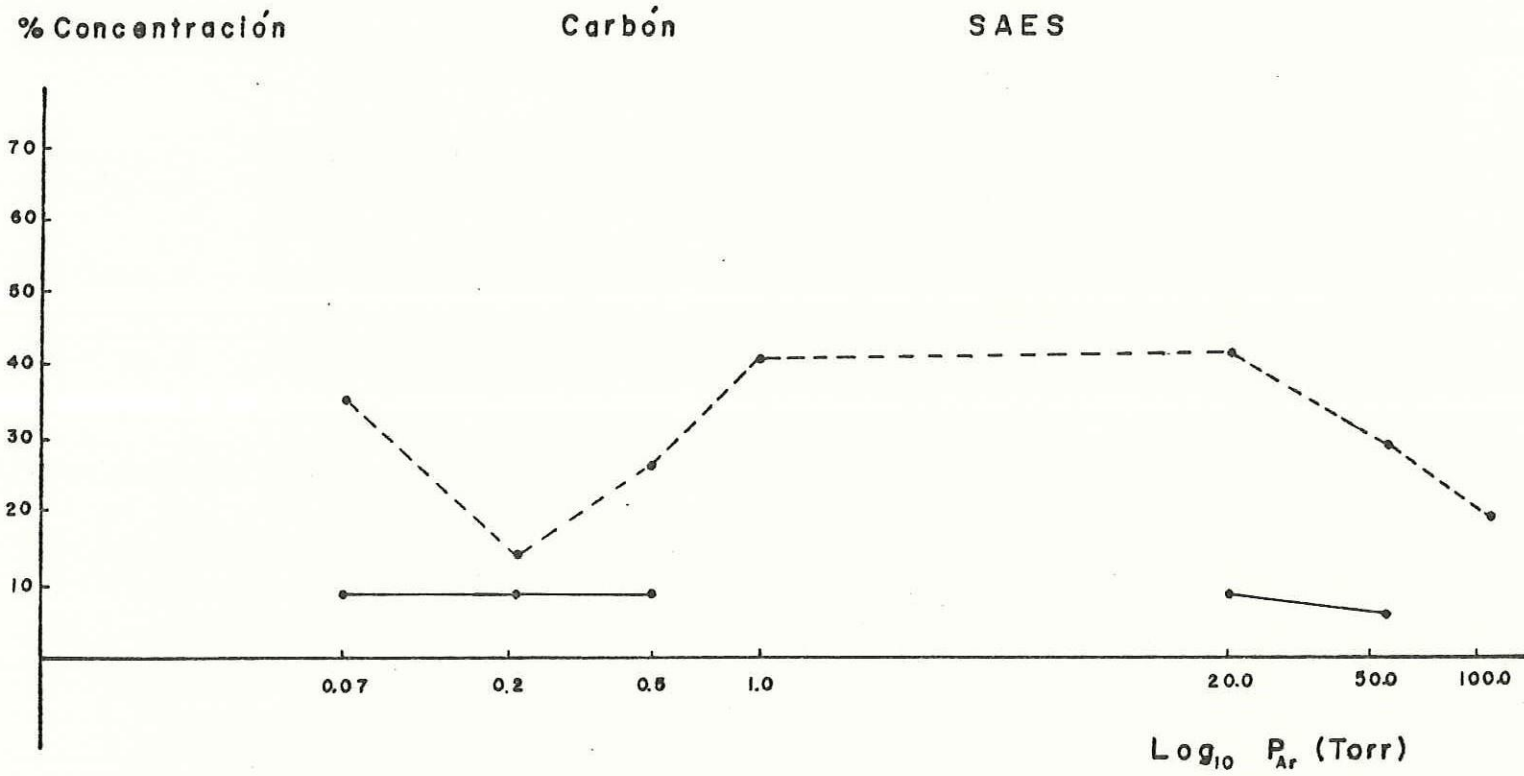
PAES



----- ANTES DE EROSINAR

————— DESPUES DE EROSIONAR

Figura 3(d). Gráfica de concentración de Cd vs. \log_{10} (presión de Ar)



----- ANTES DE EROSIONAR
 _____ DESPUES DE EROSIONAR

Figura 3(e). Gráfica de concentración de C vs. \log_{10} (presión de Ar)

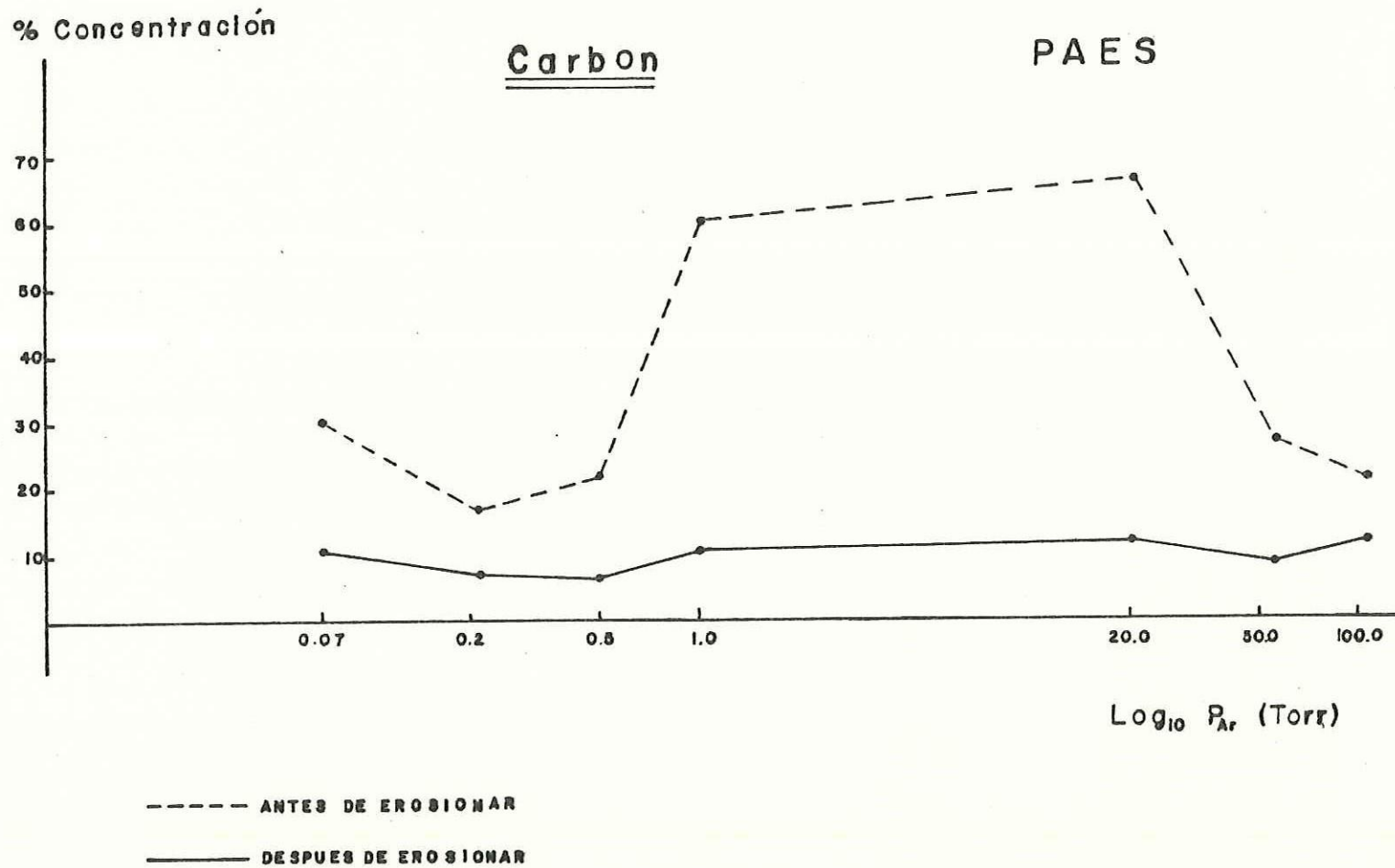
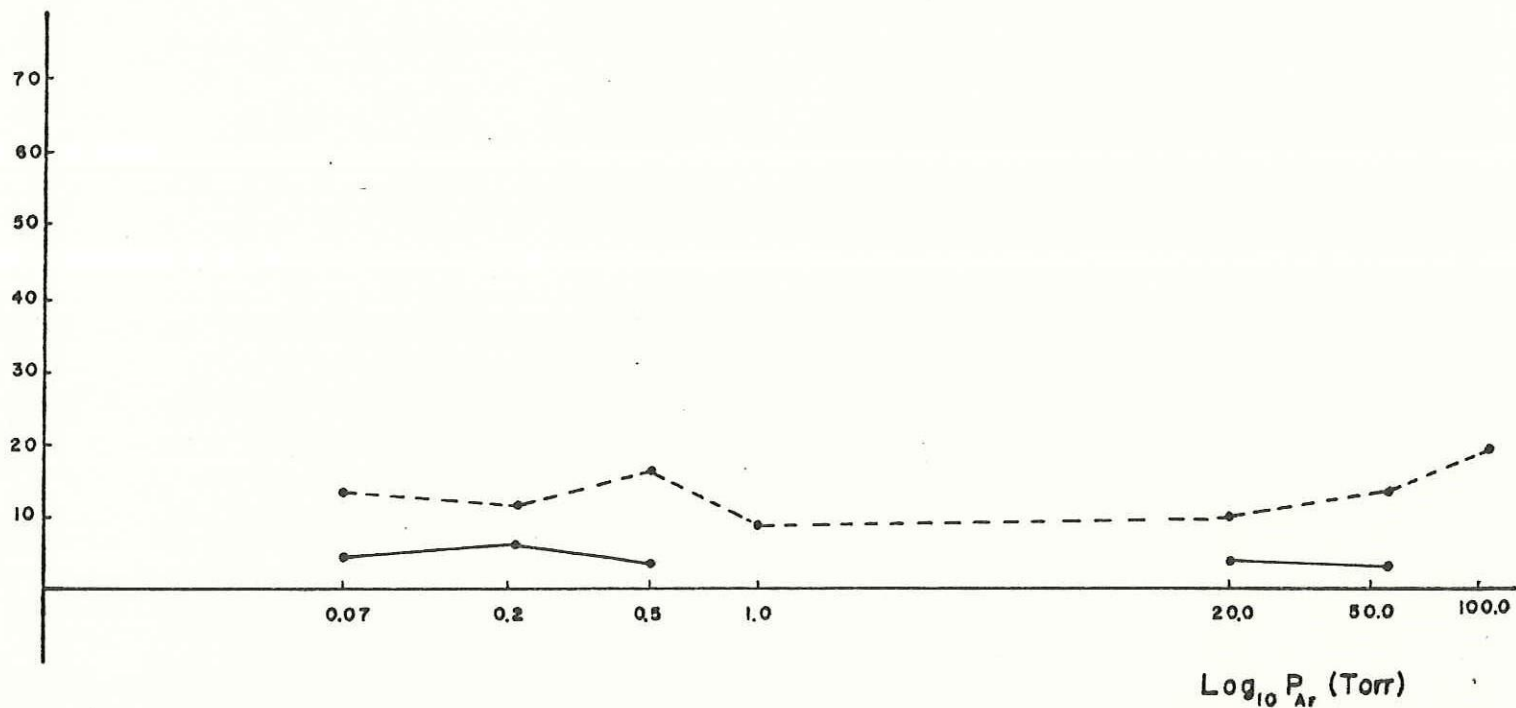


Figura 3(f). Gráfica de concentración de C vs. \log_{10} (presión de Ar)

% Concentración

Oxígeno

SAES



----- ANTES DE EROSIONAR

————— DESPUES DE EROSIONAR

Figura 3(g). Gráfica de concentración de O vs. \log_{10} (presión de Ar)

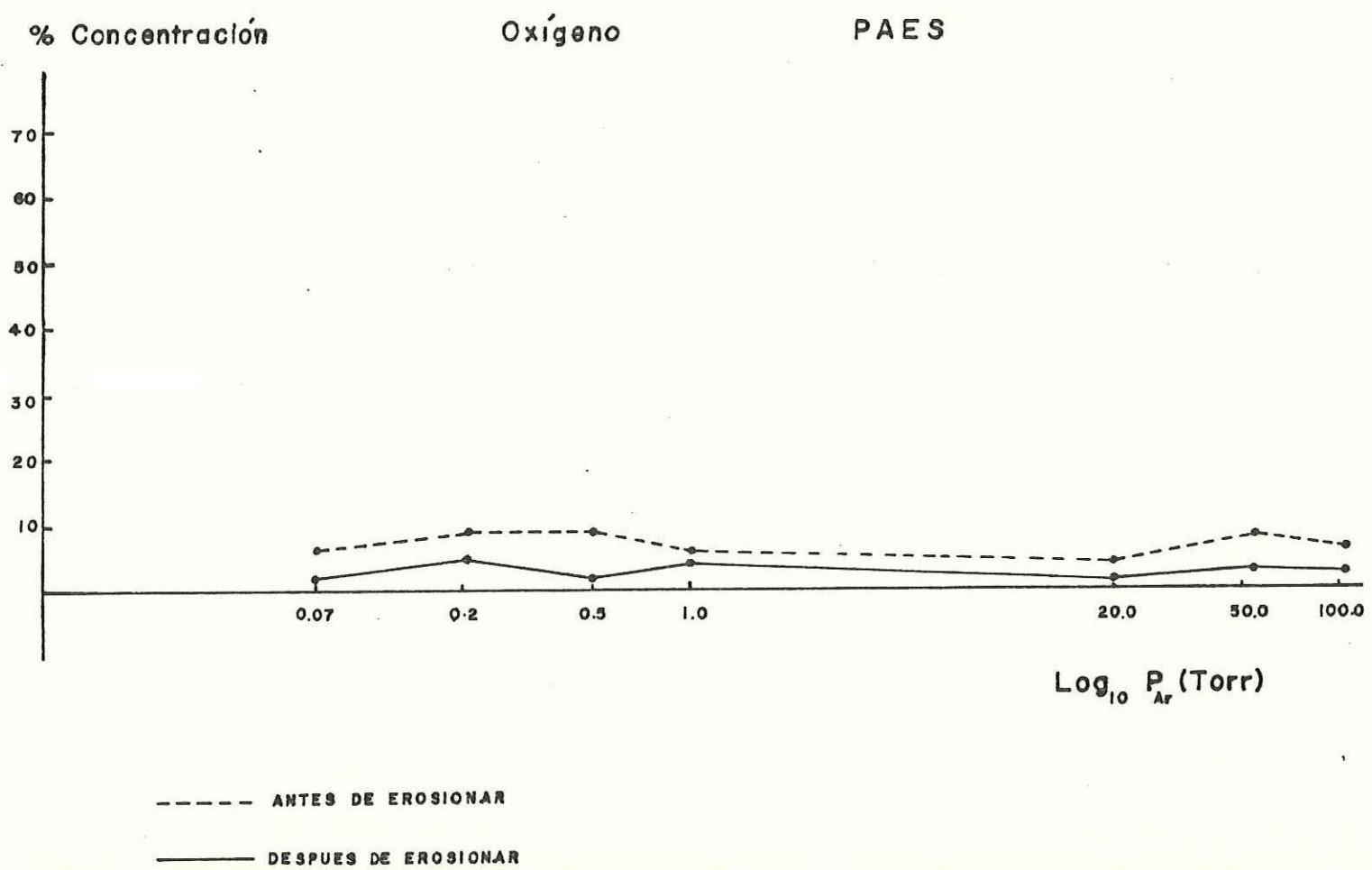


Figura 3(h). Gráfica de concentración de O vs. \log_{10} (presión de Ar)

en pequeñas proporciones.

- La muestra #4 (20 Torr) se tuvo que erosionar durante 30 minutos, ya que presentó una mayor contaminación de carbono.

- Todas parecen tener una resistividad muy alta (después de limpiarlas) debido a que se cargan electrostáticamente con gran facilidad al analizarlas con AES. Esto puede ser un indicativo de que consisten de CdTe muy puro, el cual es de alta resistividad. Probablemente sean mucho más puras de lo que el análisis Auger puede indicar (la sensibilidad Auger es del orden de 0.5% atómico).

- A diferencia de las demás, en micrografías SEM, la muestra #2 (210 mTorr) exhibe grandes regiones oscuras (decenas de micras) de morfología diferente a los granos de CdTe y son sumamente aislantes. En dicha muestra, a diferencia del resto de la película, que sigue el patrón de todas las demás, fué imposible obtener espectros Auger de éstas regiones y su composición química permanece desconocida. Estas regiones aparentemente no tienen facetas cristalinas, podrían ser de CdTe recubierto por un aislante. Estas regiones de alta resistividad crecieron sobre la superficie cristalina del CdTe.

- Las dos regiones con diferente morfología (ver pags. 18 y 19) de la muestra #5 (20 Torr) pudieron fácilmente decontaminarse, después de erosionar con Ar durante 10 minu-

tos. Una de las regiones parece estar formada por monocristales más pequeños que la resolución instrumental del SEM (0.05 micras).

- Como se puede ver en las tablas II-V y en las gráficas 3(a)-3(h), las concentraciones de Te y Cd no aparecen en igual proporción, como se esperaría. Una posibilidad es que los factores de sensibilidad utilizados en el cálculo no sean los adecuados, debido a que éstos factores se obtienen para muestras patrón muy puras de Cd o de Te, y en nuestro caso tenemos un compuesto. Otra posibilidad es que dichas concentraciones sean alteradas por efectos del proceso de erosión, ya que es común la erosión preferencial en compuestos¹⁶, esto es, el enriquecimiento superficial de uno de los elementos. Utilizando únicamente nuestros resultados podemos medir la concentración química de Cd y Te en éstas películas con una incertidumbre de aproximadamente $\pm 20\%$.

4.2.- Evaluación del Tamaño de Grano.

Para evaluar el tamaño de grano de las diferentes muestras se midió la longitud de la sección más ancha de todos los monocristales que aparecen en las micrografías SEM (ver pags. 14-20). Se tomó en cuenta la amplificación a la que fueron tomadas. En base a éstos datos se hicieron histogramas (figs. 4(a)-4(g), ver pags. 40-41) que nos permiten ver que las películas están formadas de monocristales de diver-

.....(continua en la pag. 42)

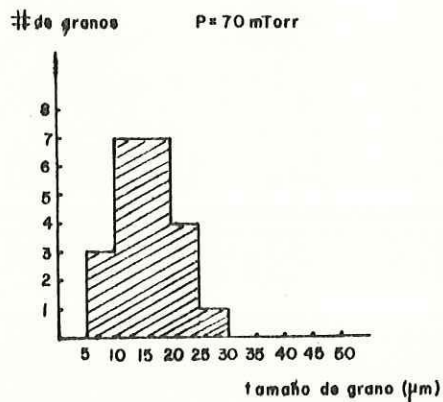


Fig 4(a). Histograma de la muestra No. 1.

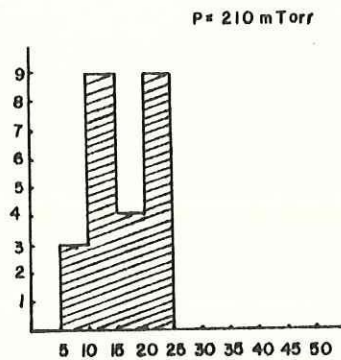


Fig 4(b). Histograma de muestra No. 2

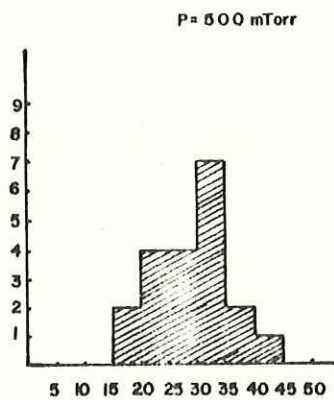


Fig 4(c). Histograma de la muestra No. 3

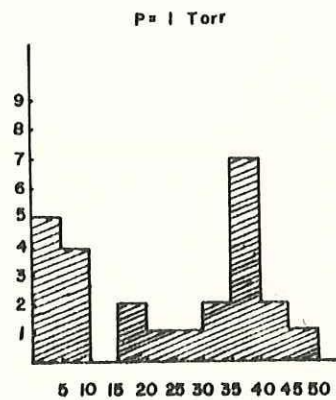


Fig. 4(d). Histograma de la muestra 4

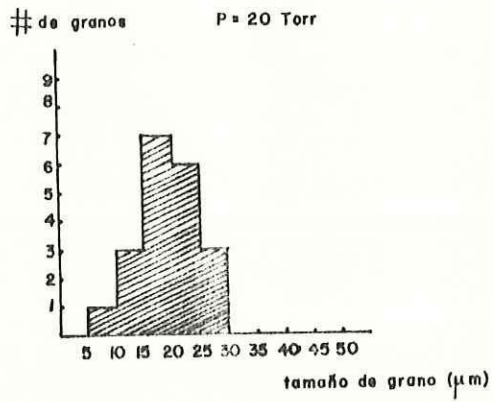


Fig 4(e). Histograma de la muestra No. 5

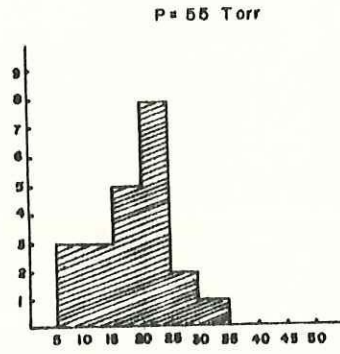


Fig 4(f). Histograma de la muestra No. 7

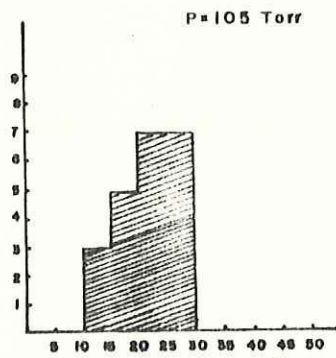
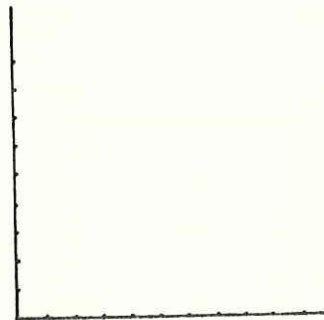


Fig 4(g). Histograma de la muestra No. 6



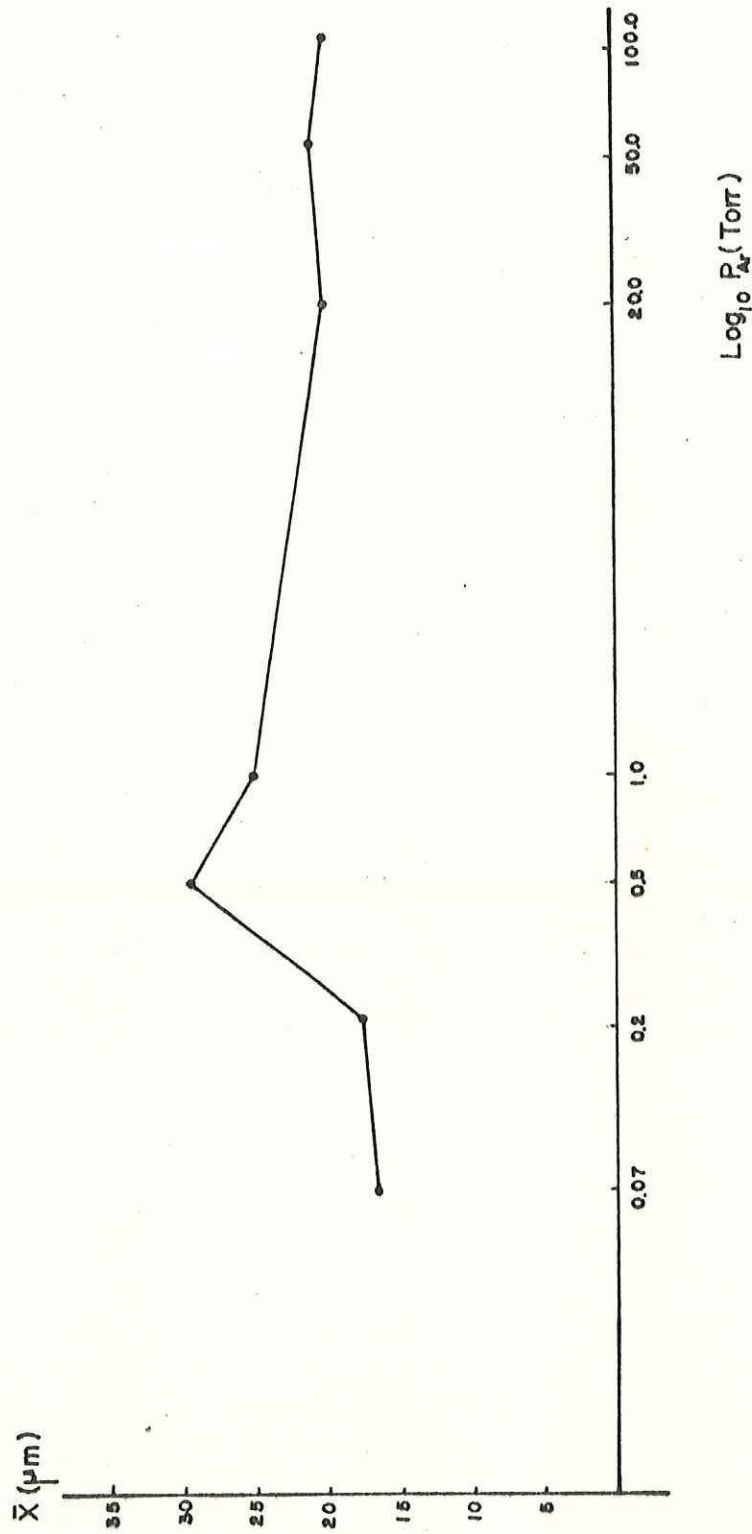
tos tamaños. Aunque la estadística no es muy grande, se pueden apreciar diferencias en la distribución de tamaños de grano de las películas. Algunas exhiben distribuciones muy concentradas, y otras, muy dispersas.

Todas las películas muestran facetas cristalinas de monocristales con tamaños entre micras y decenas de micras.

Todas las películas son uniformes en toda su extensión, excepto la #5 (20 Torr) que presenta dos regiones anulares con marcada diferencia en morfología (ver pags. 18 y 19). Esto se debe únicamente a que la temperatura del sustrato se mantuvo diferente para las dos regiones durante el crecimiento de la película.

Se calculó un tamaño promedio de grano para cada película haciendo un promedio con los datos utilizados en los histogramas. Los tamaños promedio de grano varían entre 16 y 35 micras. Con éstos resultados se hizo una gráfica de tamaño promedio de grano vs. \log_{10} (presión de Ar) (ver fig. 5 pag. 43), en la cual se observa un máximo a presiones cercanas a 500 mTorr.

Una posible explicación de éste máximo es como sigue: La presión de Argón controla la velocidad de crecimiento de las películas porque determina la velocidad de evaporación del CdTe para una cierta temperatura (700°C en nuestro caso). A mayor velocidad de crecimiento se espera un menor tamaño de grano de la película porque hay menos oportunidad de reacomodo atómico. Por otro lado, aunque se usó argón de



$\bar{X} \text{ (}\mu\text{m)}$ = tamaño promedio de grano.

Figura 5. Gráfica de tamaño promedio de grano vs. \log_{10} (presión de Ar)

alta pureza (99.9998%), para el intervalo de presiones usadas (0.07-105.0 Torr), las impurezas contenidas en el gas - junto con las que provienen de desgasificación del grafito - (presión base en el sistema GREG 50-70 mTorr) y además las - del polvo de CdTe, inciden en la superficie del sustrato en cantidad suficiente como para ser de considerable importancia. Entonces, al aumentar la presión de Ar, se espera una mayor contaminación, y con esto, un menor tamaño de grano. - Del compromiso entre estos dos procesos puede aparecer un máximo en la gráfica de tamaño promedio de grano vs. \log_{10} (presión de Ar).

Por otro lado se tiene lo siguiente:

Las películas son formadas sobre el sustrato por un proceso de nucleación y crecimiento²¹. Esto significa que en su estado inicial se tiene la formación de pequeños cúmulos ó núcleos de átomos ó moléculas; a medida que el tiempo pasa - y se acumula más material, se forman más de éstos núcleos - que crecen, coalescen y finalmente constituyen una película con determinado espesor.

Por lo general, todos los sustratos de vidrio presentan un cierto grado de heterogeneidad de tal manera que las primeras semillas que llegan al azar se depositan en sitios preferenciales a lo largo del sustrato. Debido a la no uniformidad de las superficies, éstos sitios tienen diferentes direcciones, por lo que los monocristales crecen con diferente dirección cristalina, formando así películas policristalinas.

Entonces, si los sustratos que se utilizaron para crecer éstas películas no tienen el mismo grado de heterogeneidad, el tamaño de grano será diferente en cada caso.

Otro factor importante es el control que se logre tener en la temperatura a lo largo de todo el sustrato y de una muestra a otra. Según se observa en la muestra #4, aparentemente no se logró mantener una temperatura uniforme. De ésta manera, si en las demás películas, la temperatura de los diferentes sustratos no fué la misma, aunque fué uniforme en la mayoría de los casos según muestran las micrografías SEM, se tendrán diferentes tamaños de grano como se observa.

De estos tres importantes factores, la heterogeneidad del sustrato, las temperaturas de la fuente y del sustrato y la presión de argón utilizada durante el crecimiento de las películas, es posible que los tres afecten al crecimiento del tamaño de grano de las películas; tal vez los dos primeros con mayor determinación que la presión de Ar. De nuestros resultados de los análisis AES y SEM de películas donde únicamente se cambió la presión de Ar podemos decir que dichos factores fueron más adecuados para la muestra #3 que para el resto de las mismas, de tal manera que se obtuvieron tamaños de grano mayores y más alta pureza química en éste caso! Además, parece mostrarse la tendencia a un mayor tamaño de grano para presiones de Ar mayores, según se puede ver en la gráfica de la figura 5 (pag. 44).

A P E N D I C E "A"

La técnica Crecimiento y Recristalización por Gradiente (Gradient Recrystallization and Growth, GREG) es una técnica de reciente desarrollo en el CINVESTAV-IPN. Su principal uso es el de crecer películas delgadas de CdTe.

El dispositivo consiste de una cámara de paredes calientes hecha de dos bloques de grafito, uno superior y otro inferior que separados por una distancia pequeña (entre 3 y 8 mm) transportan el vapor del material del bloque inferior - (fuente) al superior (sustrato), cuando se establece un gradiente de temperatura entre ellos. Los bloques de grafito - se encuentran dentro de un recipiente de vidrio Pyrex, donde la presión y la composición de la atmósfera ambiental son controladas. Los bloques de grafito tienen controles de temperatura independientes. (Ver fig. 6 , pág.47).

El método consiste en hacer pasar una corriente a través de los bloques de grafito hasta calentar el material (fuente) de CdTe y el sustrato a las temperaturas deseadas, de tal forma que el material se evapore y logre depositarse en el sustrato. Una vez iniciado el proceso, las primeras moléculas que se desprenden (al azar) por agitación térmica, se colocan en sitios preferenciales sobre el sustrato, dependiendo de la homogeneidad y limpieza de su superficie. Estas moléculas vienen a ser las primeras semillas a las cuales - se agregarán otras moléculas hasta formar monocristales que

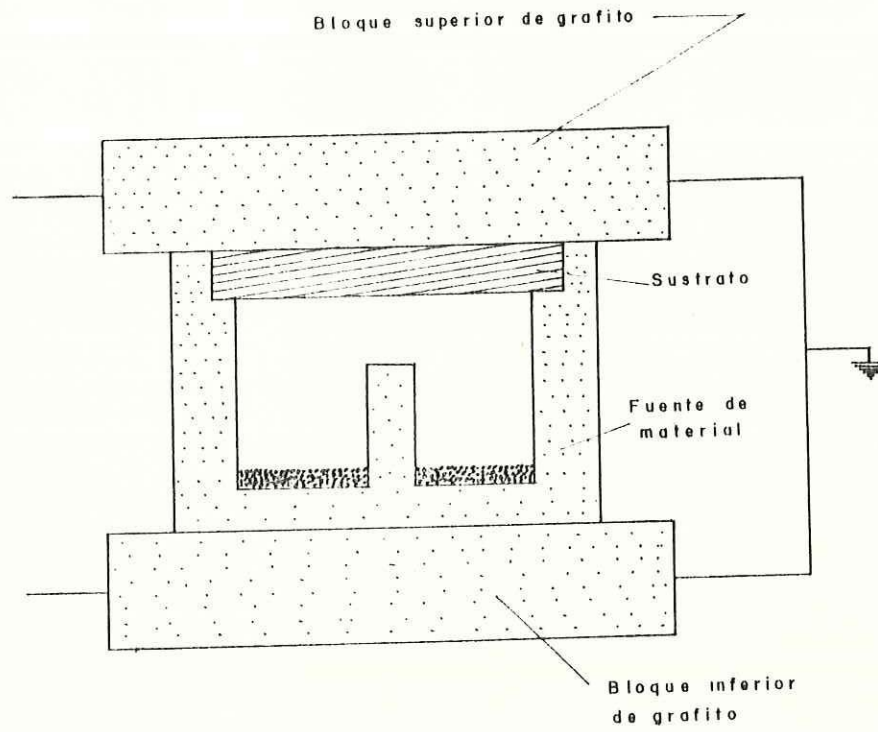


Figura = Diagrama esquemático del sistema Gradient Recrystallization and Growth (GREG).

crecen en diferentes direcciones cristalográficas.

El tamaño de estos monocristales lo determinan básicamente la velocidad a la que se transportan las moléculas del material de la fuente al sustrato y la cantidad de los gases residuales e impurezas que contiene la cámara del dispositivo.

BIBLIOGRAFIA

- 1).- ANTHONY, T.C., A.L. FAHRENBRUCH, AND R.H. BUBE. 1984. Growth of CdTe films by close-space vapor transport. J. Vac. Sci. Technol.. A 2(3). July-Sept. Stanford, Cal.
- 2).- AZZI S., N. ROMEO, G. SBERVEGLIERI, L. TARRICONE, A. TOSI AND E. DON. 1983 Evaluation of CdTe films grown by quasi-rheotaxy for photovoltaic applications. Journal of Crystal Growth. 62. Italia.
- 3).- BICKNELL R. N., T.H. MYERS, AND J.F. SCHETZINA. 1984. Growth of CdTe films on alternative substrates by molecular beam epitaxy. J. Vac. Sci. Technol. A 2(2). Apr-June. N. Carol.
- 4).- CARDENAS M., J.G. MENDOZA-ALVAREZ, F. SANCHEZ-SINENCIO, O. ZELAYA, C. MENEZES. Photoluminescent properties of films of CdTe on glass grown by a hot-wall close space vapor transport-method. (por publicarse).CINVESTAV-IPN. México, D.F.
- 5).- FONASH S.J. 1981. Solar Cell Device Physics. Academic Press. New York.
- 6).- GERHARD E. AND JURGEN KUPPERS. 1982. Low Energy Electrons and Surface Chemistry. Monographs in Modern Chemistry. Alemania.
- 7).- GILES-TAYLOR N.C., R.N. BICKNELL, D.K. BLANKS, T.H. MYERS, AND J.F. SCHETZNIA. 1985. Photoluminescence of CdTe: A comparison of bulk and epitaxial material. J. Vac. Sci. Technol. Vol. 3. Jan/Feb. North Carolina.
- 8).- GRANT J. T., 1982, Surface Analysis with Auger Electron Spectroscopy

py: Applications of Surface Science. North Holland Publishing Company. Amsterdam.

- 9).- KITTEL C. 1976. Introduction to Solid State Physics. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- 10).- WILLIAM G., G.W. PEARSALL, AND J. WULF. 1964. The Structure and Properties of Materials, Vol I. John Wiley and Sons, Inc. New York.
- 11).- MORGEN P., J.A. SILBERMAN, I. LINDAU. 1982. Surface and interfaces of HgCdTe-What can we learn from 3-5's?. J. Vac. Sci. Technol. 21 (1). May/June. Stanford, Cal.
- 12).- NICHOLAS J.F. 1975. An Atlas of Models of Crystal Surfaces. Gordon and Breach Science Publishers, Inc.
- 13).- PESSA M., O JHYLA, P. HUTTUNEN, AND M. A. HERMAN. 1984. Epitaxial-growth and electronic structure of CdTe films. J. Vac. Sci. Technol. A 2(2). Apr/June. Finlandia.
- 14).- ROTH A., Vacuum Technology. North Holland Publishing Company, 1982. Amsterdam.
- 15).- SEAH M.P., M.T. ANTHONY, W.A. REACH. Characterisation of Computer-differentiation of spectra in AES and its relation to differentiation by the modulation technique. 1983.
- 16).- SPICER W.E., SILBERMAN J.A., P. MORGEN, J. LINDAU. 1982. AES sputter profiles of anodic oxide films on (Hg,Cd)Te. J. Vac. Sci. Technol. 21 (1). May/June. Stanford, Cal.
- 17).- Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2nd. Ed. (Physical Electronics Industries, Eden Prairie, Montana 1976)

- 18).- Escuela de Verano: Fotopilas Solares para Uso Terrestre. 1982. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN). México, D. F.
- 19).- Proceedings of the First U. S. Workshop on the Physics and Chemistry of Mercury Cadmium Telluride. J. Vac. Sci. Technol. Vol 21 (1982). pp. 116. - Minneapolis, Minnesota.
- 20).- PHI-595 Training Manual. 1981. Physical Electronics Industries. Eden Prairie, Montana.
- 21).- MATTHEWS, J.W. 1975. EPITAXIAL GROWTH, PART A AND PART B. Academic Press. New York.