

# ESTRUCTURAS DE $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ CON COMPOSICIÓN GRADUAL

## $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ STRUCTURES WITH GRADED COMPOSITION

A. DOMÍNGUEZ<sup>a†</sup>, K. GUTIERREZ Z-B<sup>b</sup>, G. CONTRERAS-PUENTE<sup>c</sup>, ESCOBOSA<sup>d</sup>, S. GALLARDO-HERNÁNDEZ<sup>d</sup>, J. C. GONZÁLEZ<sup>e</sup> Y O. DE MELO<sup>b</sup>

a) Facultad de Ciencias Técnicas, Universidad Agraria de La Habana, Cuba; adominguez@unah.edu.cu †

b) Facultad de Física, Universidad de La Habana, Colina universitaria, 10400, La Habana, Cuba.

c) Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional "ALM", México D.F. 07738, México.

d) Sección de Electrónica del Estado Sólido, Departamento de Ingeniería Eléctrica, CINVESTAV, IPN, México.

e) Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 30123-970, Brasil.

† autor para la correspondencia.

Palabras claves. II-VI semiconductors, 81.05.Dz; X-ray diffraction in crystal structure, 61.05.cp; Alloys thin films, 73.61.At.

Las capas delgadas de aleaciones semiconductoras con composición gradual (CG) resultan un tema de interés para los investigadores vinculados a la física del estado sólido. Estas aleaciones muestran una variación espacial de varias propiedades como son el índice de refracción, el ancho de la banda prohibida, la masa efectiva y el coeficiente de absorción de la luz; lo cual ha motivado su uso en varias aplicaciones prácticas como filtros ópticos, capas absorbentes de celdas solares, láseres semiconductores, dispositivos termoeléctricos, preparación de contactos óhmicos, acomodo de desacoples reticulares, entre otros.

Se han empleado varias técnicas para la preparación de capas de CG, por ejemplo la resonancia electrónica de ciclotrón-deposición química de fase vapor intensificada con plasma (por sus siglas en inglés ECR-PECVD) [1] ha sido usada para crecer aleaciones de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  con diferentes perfiles de composición. La epitaxia de haces moleculares (MBE) ha sido frecuentemente usada para crecer capas CG como  $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$  [2] y  $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Se}$  [3]. En relación con las aplicaciones en celdas solares, se han crecido heteroestructuras de  $\text{CdZnTe}/\text{CdTe}$  utilizando co-deposición de compuestos de  $\text{CdTe}$  y  $\text{ZnTe}$  o pulverización catódica usando fuentes de  $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Te}$ . Por otro lado, las capas de  $\text{CdTe}/\text{ZnTe}$  se han utilizado para obtener perfiles uniformes o graduales en películas de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$  utilizando capas de  $\text{CdTe}$  de 300 nm de espesor y capas de  $\text{ZnTe}$  con 300 ó 500 nm obtenidas por pulverización catódica de RF [4].

En este trabajo se demuestra el uso de la Sublimación Isotérmica en Espacio Cerrado [5], [6] (por sus siglas en inglés ICSS) para preparar capas de CG de soluciones sólidas de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$  por exposición alternada a las fuentes elementales de Cd, Zn y Te. De este modo, usando GaAs (100) dopado con Te como sustrato, se crecieron películas sucesivas de  $\text{CdTe}$  y  $\text{ZnTe}$  con espesores variables, las que, por efecto de la autodifusión, se convirtieron en capas de CG. Se emplearon

para la caracterización de las películas, la Difracción de Rayos X (DRX) y la Espectrometría de Masa de Iones Secundarios (por sus siglas en inglés SIMS).

Las muestras fueron obtenidas a través de la técnica de crecimiento ICSS, la cual consiste en la exposición secuencial del sustrato a las diferentes fuentes elementales (en nuestro caso Zn/Cd/Te), de esta manera, controlando el número (ciclos) y tiempo de exposición podemos crecer capas con determinado espesor.

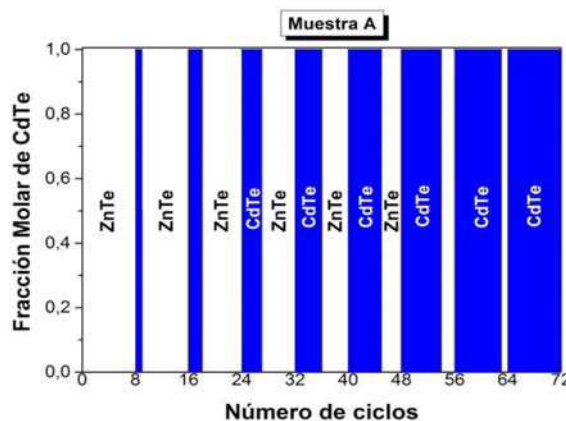


Figura. 1. Esquema del método de crecimiento empleado en la muestra A.

Se crecieron dos muestras de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$  con CG (A y B). Para obtener estas películas se depositaron sucesivamente capas finas de  $\text{CdTe}$  y  $\text{ZnTe}$  de modo que el espesor de ambos tipos de capas (controlados por el número de ciclos) fue modificado a lo largo de la estructura, para producir un incremento de la concentración promedio de  $\text{CdTe}$  hacia la superficie. Por ejemplo la muestra A se creció con un total de 72 ciclos tal como se muestra en la Figura 1, comenzando con 7 ciclos de  $\text{ZnTe}$  (en el caso de la muestra B se realizaron 20 ciclos, comenzándose con 4 ciclos de  $\text{ZnTe}$ ).

En la Tabla I se presentan los parámetros de crecimiento de las muestras a estudiar. Las muestras se depositaron con los mismos parámetros sólo se varió el número de ciclos.

Tabla I Especificaciones técnicas de los crecimientos.	
Presión (Pa)	$4 \times 10^{-3}$
Temperatura (°C)	400
Tiempo de exposición de las fuentes (s)	10
Tiempo de exposición de las purgas (s)	3
Comienza	ZnTe
Termina	CdTe

Las muestras fueron primeramente caracterizadas por DRX en la configuración  $\theta-2\theta$ , empleando un difractor de polvo Siemens D-5000. Para las mediciones se utilizó la radiación  $K_{\alpha 1}$  emitida con un ánodo de Cu de  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ . Los difractogramas obtenidos en ambos casos se muestran en la Figura 2, donde se han insertado además, a modo de comparación, los difractogramas correspondientes a dos muestras patrones de CdTe y ZnTe.

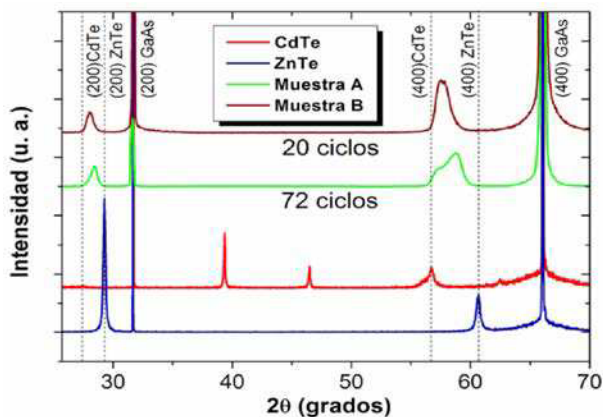


Figura 2. Difractogramas de las muestras A, B y de muestras patrones de CdTe y ZnTe. Las líneas de puntos corresponden a los ángulos de Bragg del ZnTe y CdTe en cada una de las direcciones cristalográficas apreciadas.

En dicha figura se puede observar la gran anchura y asimetría de los picos de intensidades en cada una de las direcciones cristalográficas, lo cual sugiere la obtención de compuestos ternarios  $Cd_xZn_{1-x}Te$  con CG a lo largo de la línea de profundidad de las muestras.

Como parte de los objetivos de este trabajo pretendemos determinar el perfil de composición de las películas de  $Cd_xZn_{1-x}Te$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) con CG usando la DRX. Para reproducir la difracción de un determinado plano cristalino simularemos la capa de CG como si estuviera compuesta por un conjunto finito de capas delgadas cada una con composición constante [7]. La distribución de intensidades del haz difractado en una dirección  $[hkl]$  por una capa de  $Cd_xZn_{1-x}Te$  con composición  $x$  arbitraria viene dada por una función Pseudo-Voigt:

$$I_{hkl}(\varphi) = y_o + I_{int} \left( \frac{2m_u w}{\pi (4(\varphi - 2\theta_{Bragg})^2 + w^2)} + \frac{1 - m_u}{\sqrt{\pi} w} \sqrt{4 \text{Log} 2} * e^{-\frac{(4 \text{Log} 2)(\varphi - 2\theta_{Bragg})^2}{w^2}} \right) \quad (\text{eq 1})$$

donde  $y_o$  es el origen de la intensidad (toma en cuenta que el difractograma puede tener una intensidad de fondo diferente de cero),  $I_{int}$  es la intensidad integrada de la reflexión,  $w$  es el ancho del pico a la mitad de la altura,  $m_u$  determina el peso de la distribución Lorentziana ( $0 \leq m_u \leq 1$ ) y  $\varphi$  es la variable angular.

Así mismo, la expresión para la intensidad integrada de la reflexión,  $I_{int}$ , viene dada por la siguiente ecuación:

$$I_{int} = |F_{hkl}|^2 p \left( \frac{1 + (\cos 2\theta_{Bragg})^2}{(\sin \theta_{Bragg})^2 \cos \theta_{Bragg}} \right) * e^{-\frac{2\mu d}{\sin \theta_{Bragg}}} \quad (\text{eq 2})$$

En la expresión anterior se observa la dependencia de la intensidad integrada con el factor de estructura ( $F_{hkl}$ ), el factor de multiplicidad ( $p$ ), el factor de Lorentz (término entre paréntesis) y la absorción (término exponencial); en este último  $\mu$  designa al coeficiente de absorción lineal de la capa, que fue tomado para los materiales empleados de [8].

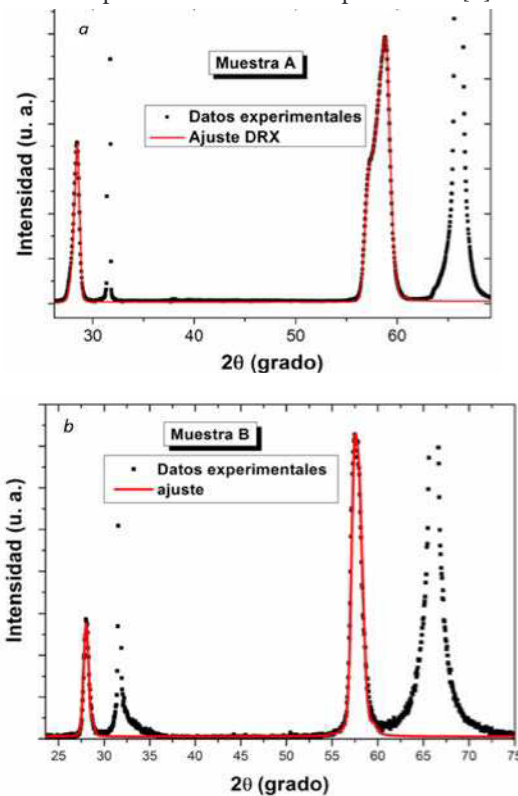


Figura 3. Difractogramas de las muestras a, b y de muestras patrones de CdTe y ZnTe. Las líneas de puntos corresponden a los ángulos de Bragg del ZnTe y CdTe en cada una de las direcciones cristalográficas apreciadas.

Sumando las contribuciones de cada capa, obtendremos finalmente una función que ajusta nuestros picos en los difractogramas. En la Figura 3 se exponen los ajustes a los

difractogramas obtenidos en cada muestra, A (Figura 3a) y B (Figura 3b). Los picos que no se ajustan corresponden a los planos (200) y (400) de GaAs, sustrato utilizado para depositar dichas muestras.

En la Figura 4 se muestran los perfiles de composición obtenidos de los ajustes de los difractogramas en cada muestra. Podemos observar en dicha figura que la muestra A presenta mayor espesor que la B (alrededor de 240 y 125 nm para las muestras A y B respectivamente), ya que esta última se creció con un número menor de ciclos.

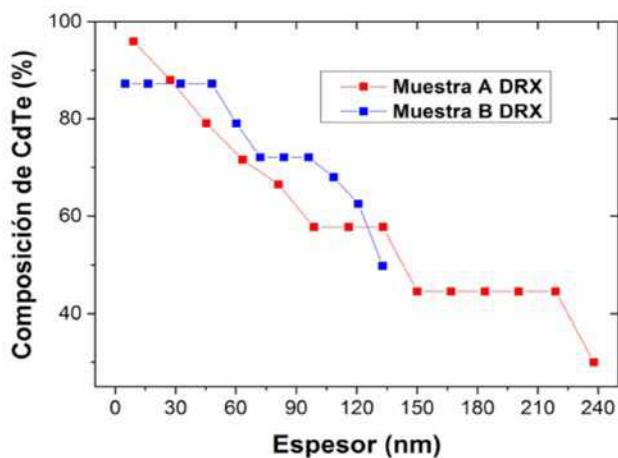


Figura 4. Perfiles de composición correspondientes a las muestras A y B.

Además se puede apreciar el importante papel que juega la interdifusión, obteniéndose perfiles de composición suavizados que evidencian la formación de compuestos ternarios de  $Cd_xZn_{1-x}Te$  con CG; siendo esta más apreciable en la muestra A que por ser la más gruesa estuvo más tiempo a mayor temperatura y se logra una mejor difusión de los elementos dentro de la capa.

Con el objetivo de corroborar los resultados obtenidos en el ajuste de los difractogramas, se realizaron mediciones de SIMS a la muestra B, con lo cual se obtuvo un perfil de composición cualitativo, el cual se muestra en la Figura 5. En esta figura es posible apreciar la composición gradual de Zn y Cd: aumentando el Cd (y disminución de Zn) monótonamente hacia la superficie como es de esperar para esta muestra. Al mismo tiempo la composición de Te permanece constante correspondiendo a una aleación de  $Cd_xZn_{1-x}Te$ .

Después de analizar los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras, podemos afirmar que se obtuvieron películas de  $Cd_xZn_{1-x}Te$  con CG empleando una técnica sencilla y con bajos costos de implementación como la ICSS.

Las películas se obtuvieron depositando capas de CdTe y ZnTe sucesivamente de manera alternada, tal que el espesor de ambas capas (controlado por el número de ciclos) fue modificado a lo largo de las películas para producir un aumento (una disminución) de la concentración promedio de CdTe (ZnTe)

hacia la superficie.

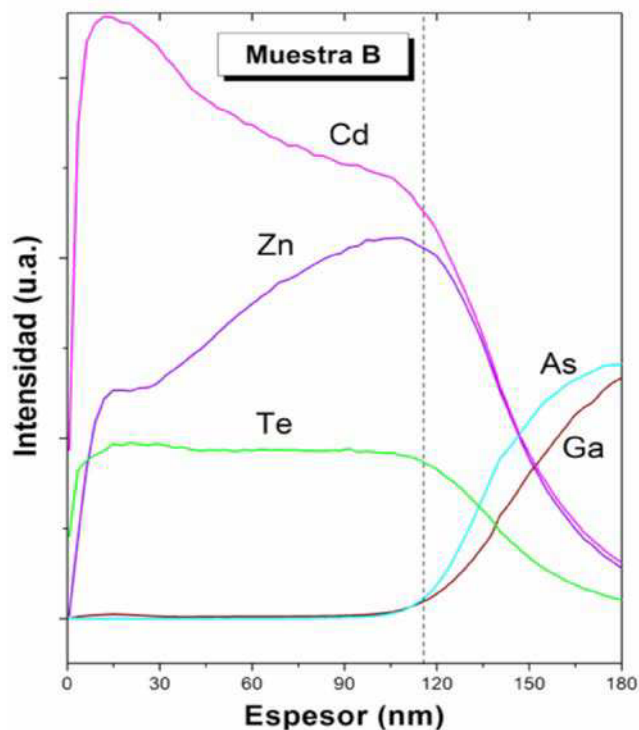


Figura 5. Perfiles de composición cualitativos de cada elemento a lo largo de la muestra B (SIMS).

El valor de la temperatura de crecimiento se seleccionó con la intención de lograr una buena interdifusión entre las capas. Los perfiles de composición de las muestras fueron a través del ajuste de los picos de intensidad de DRX. En ambas, la composición en la superficie está cerca del CdTe; mientras que en la interfaz con el sustrato, se muestra una composición intermedia debido a una fuerte interdifusión, ya que esta región estuvo más tiempo expuesta a la temperatura de crecimiento que el resto de la película.

Basados en los resultados obtenidos, sería interesante a través de la ICSS, incorporar capas de  $Cd_xZn_{1-x}Te$  de variable "X" en celdas solares de CdS/CdTe.

[1] S. Callard, A. Gagnaire and J. Joseph, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (4), 1997 2088.  
 [2] D. C. Grillo, Y. Fan, J. Han, L. He, R. L. Gunshor, A. Salokatve, H. Hagerott, H. Jeon, A. V. Nurmikko, G. C. Hua and N. Otsuka, *Appl. Phys. Lett.* 63, 2723 (1993).  
 [3] Tacke, M. *Appl. Phys. Lett.* 53, 23 2260 – 2262 (1988).  
 [4] Ramesh Dhere, Tim Gessert, Jie Zhou, Joel Pankow, Sally Asher, Helio Moutinho, *Phys. Stat. Sol. (b)* 241, No. 3, 771–774 (2004) / DOI 10.1002/pssb.200304193.  
 [5] Certificado de Autor de Invención; O. de Melo Pereira, E. M. Larramendi Cancio, Certificado No. 23135. Método y

aparato para el crecimiento de capas semiconductoras muy finas en régimen de epitaxia a capas atómicas (Abril 2006).

[6] O. de Melo, E. M. Larramendi, J. M. Martínez Duart, M. Hernández-Vélez, J. Stangl, H. Sitter, J. Crystal Growth 307 (2007) 253.

[7] A. Domínguez, "Estructuras de CdXZn1-XTe con composición variable", Tesis de licenciatura, Universidad de La Habana, 2013, pp. 16-24.

[8] B. D. Cullity, Elements of x-ray diffraction.: Addison-Wesley Publishing Company, inc., 1956.