

Caracterización por difracción de rayos-X de películas delgadas de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$

M. Zapata-Torres, J. L. Peña, O. Calzadilla Amaya
CICATA-IPN Altamira

Km. 14.5 carretera Tampico-puerto Altamira, Altamira, Tamaulipas, C.P. 89600

R. Castro-Rodríguez
Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida
A.P. 73 Cordemex, Mérida Yuc., 97310, México

M. Meléndez-Lira
Departamento de Física, CINVESTAV-IPN
A. P. 14-740, 07000 México, DF.

Películas delgadas de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ fueron crecidas en sustratos de vidrio utilizando la técnica transporte de vapor en espacio reducido combinada con evaporación libre (CSV-T-FE, por sus siglas en inglés) usando la coevaporación de CdTe y CdS. La incorporación del S fue controlada por medio de la temperatura de la fuente de CdS. La difracción de rayos-x fue utilizada para evaluar la estructura cristalográfica de los compuestos formados en las diferentes composiciones. Se encontró que las muestras tienen una estructura cúbica, para $0 < x < 1$. Con el objetivo de identificar los picos del difractograma, se calcularon como varían las intensidades de los picos de difracción al ir sustituyendo el S por Te. Así como la variación de la posición de los picos, con respecto a la fracción molar de CdS.

Palabras clave:

1. Introducción

La conversión fotovoltaica de energía solar es una de las alternativas más atractivas para la generación de energía. Varios esfuerzos han sido realizados en busca de obtener celdas solares de alto rendimiento y bajo costo, un sistema muy promisorio esta basado en la heteroestructura CdS/CdTe.

La eficiencia más alta obtenida ha sido de 16.1 % [1], con lo cual la eficiencia predicha de alrededor del 30% [2], aun esta lejos de obtenerse. Uno de los factores que ha sido asociado con la eficiencia limitada de la celda solar CdTe/CdS es la existencia de una composición gradual en la interfaz CdS-CdTe producido por un proceso de difusión durante su producción [3]. Entonces, un entendimiento completo de las propiedades de el compuesto ternario $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ es requerido para determinar las limitaciones que influyen en la eficiencia relacionadas con el proceso de difusión.

Este compuesto ternario ha sido crecido en todo el rango por diversas técnicas. Santana-Aranda et al. [4] reporto el

crecimiento de películas delgadas de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ utilizando screen printed. Jacome et al. [5], crecieron películas policristalinas de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ utilizando la técnica de sublimación en espacio cerrado (CSS, por sus siglas en inglés). Utilizando la técnica de coevaporación fueron crecidas películas de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ por Bonnet [6]. Las películas mencionadas anteriormente siguieron un comportamiento estructural similar al reportado por Lane et al [7]. La técnica transporte de vapor en espacio reducido combinada con evaporación libre (CSV-T-FE por sus siglas en inglés) es un método conveniente para el crecimiento de materiales ternarios debido a que es posible controlar las temperaturas de diferentes compuestos separadamente, con el objetivo de tener muestras con diferente estequiometría [8]. Es una técnica barata, ya que puede operarse a presión atmosférica bajo un gas inerte y usa temperaturas moderadas; su operación es simple, y las películas obtenidas son compactas.

En este trabajo reportamos el crecimiento de películas delgadas de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$, para $0 < x < 1$, utilizando la técnica CSV-T-FE, usando como parámetros de crecimiento las

Tabla 1. Resultados obtenidos de los programas Teor y Chekcell.

Muestra	Parámetro de red Treor	Figura de Mérito	Parámetro de red Chekcell	ó
M500	6.4718	24	6.4722	0.0008
M525	6.4590	43	6.4593	0.0006
M550	6.4170	29	6.4191	0.0008
M575	6.2970	48	5.2967	0.0006
M600	6.0386	37	6.0378	0.0008
M625	5.9226	28	5.9218	0.0008
M650	5.8763	25	5.8759	0.0006
M675	5.8617	42	5.8612	0.006
M700	5.8260	32	5.8268	0.0006

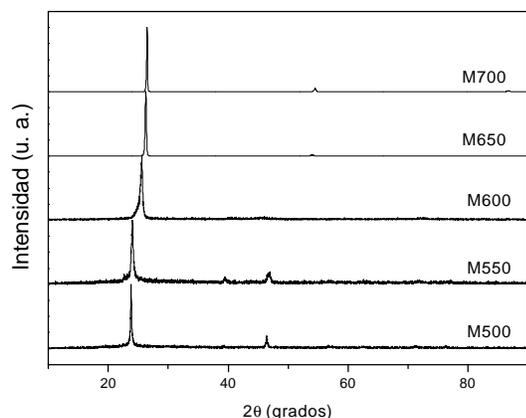


Figura 1. Difractogramas de RX representativos de la serie de muestras.

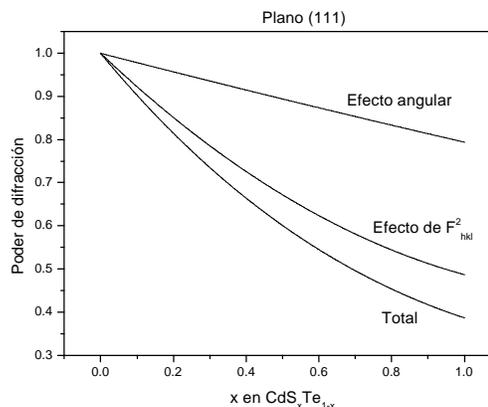


Figura 2. Variación del poder de difracción del plano (111), con respecto a la concentración molar de S.

temperaturas de las fuentes de los materiales coevaporados. Las muestras se caracterizaron estructuralmente utilizando difracción de rayos X. Con el objetivo de identificar los picos del difractograma, se calcularon como varían las intensidades y las posiciones de los picos de difracción al ir sustituyendo el S por Te.

2. Detalles experimentales

Las películas fueron crecidas en un sistema de evaporación al vacío evacuado por una bomba difusora con una trampa de nitrógeno líquido, capaz de obtener una presión final de 10^{-6} Torr. La presión en la cámara de crecimiento durante la evaporación fue mantenida por debajo de 10^{-5} Torr. Un esquema del sistema de crecimiento esta reportado en la referencia 8. Los materiales utilizados en la coevaporación fueron CdTe polvo 99.99 % at. y CdS 99.999 % at. Marca Balzers. Como sustratos fue utilizado vidrio Corning 7059, el cual esta libre de sodio. La fuente del CdTe fue mantenida a 500°C durante el proceso de crecimiento, mientras la fuente de CdS fue variada entre 500°C y 700°C, en incrementos de 25°C, con el objetivo de tener diferentes concentraciones de S. Adicionalmente se creció una película de CdTe y una de CdS. Para todas las composiciones se mantuvo la temperatura del sustrato fija a 400°C y el tiempo de crecimiento en 10 minutos. Las mediciones de difracción de rayos-X fueron realizadas en un difractómetro Siemens D5000 con un ánodo de cobre, las condiciones de medición fueron: 40 KV, 35 mA, paso de 0.02° y una velocidad de 2°/min.

3. Resultados y discusión

Las películas que se obtuvieron fueron policristalinas, con espesor uniforme de 25 μm y una fuerte adherencia al sustrato. En la figura 1 podemos observar los difractogramas de rayos-x (DRX) de las muestras M500, M550, M600, M650 y M700, corresponden a muestras crecidas con las temperaturas de la fuente de CdS de 500

°C, 550 °C, 600 °C, 650 °C y 700 °C. Podemos observar que el pico mas intenso, que corresponde al plano (111), se va desplazando hacia ángulos mayores, indicando un decrecimiento del parámetro de red a medida que va aumentando la temperatura de la fuente de CdS.

Para determinar la posición de los picos (en cada uno de los difractogramas), se ajusto cada uno de ellos a una función pseudo-voight. Estas posiciones se utilizaron como datos de entrada en el programa TREOR [10], el cual fue utilizado para determinar el tipo de celda y el parámetro de red a partir de la posición de los picos. El parámetro de red fue refinado utilizando el programa Celref. En la tabla 1 se presentan los resultados obtenidos Se encontró que todas las muestras tuvieron estructura cúbica. La composición elemental de las muestras fue obtenida utilizando EDAX, graficando el parámetro de red contra la composición se obtuvo que el compuesto ternario sigue la ley de Vegard [11].

Al ir variando el parámetro de red, los picos cambian de posición, con lo que es necesario determinar cual sería su intensidad teórica. Esto es necesario para caracterizar el difractograma de una manera apropiada.

Como las estructuras son cúbicas, suponemos, que en las muestras tenemos una solución sólida, cuyos extremos son el CdTe cúbico (parámetro de red 6.481Å) y el CdS cúbico (parámetro de red 5.818 Å), y que el parámetro de red varia de acuerdo a la ley de Vegard. Los átomos de S entran de

Tabla 2. Valores utilizados para el calculo del factor de dispersión para los átomos de S, Cd y Te.

	S	Cd	Te
a ₁	6.90530	49.2214	19.9644
b ₁	1.46790	0.594600	4.81742
a ₂	5.20340	17.6444	19.0138
b ₂	22.2151	6.90890	0.420885
a ₃	1.43790	4.46100	6.14487
b ₃	0.253600	24.7008	28.5284
a ₄	1.58630	1.60290	2.52390
b ₄	56.1720	87.4825	70.8403
C	0.866900	5.06940	4.35200

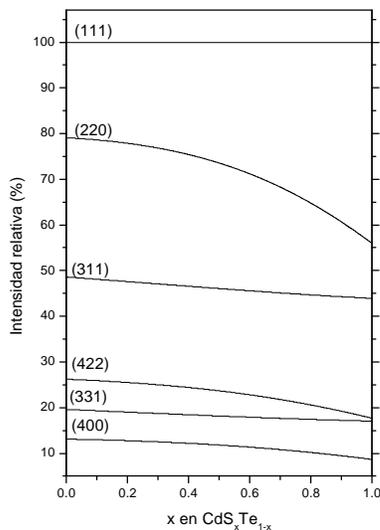


Figura 3. Variación de las intensidades de los picos correspondientes a los planos (111), (220), (311), (422), (331) y (400), con respecto a la concentración molar de S.

manera sustitucional a los de Te. La ecuación exacta de la intensidad de los picos de difracción esta dada por:

$$I = |F_{hkl}|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2q}{\text{sen}^2 q * \cos q} \right) e^{-2M} \quad (1)$$

En donde:

$|F_{hkl}|^2$ es el modulo del factor de estructura al cuadrado,

siendo $F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$

donde N se extiende sobre todos los N átomos de la celda unitaria, f_n es el factor de dispersión del átomo n.

p es el factor de multiplicidad del pico

$\left(\frac{1 + \cos^2 2q}{\text{sen}^2 q * \cos q} \right)$ es el factor de polarización de Lorentz

e^{-2M} es el factor de temperatura

De la ecuación (1) podemos obtener, que conforme varíe el parámetro de red, variará el factor de polarización de Lorentz, por efecto del desplazamiento angular; variará el factor de estructura debido a que cambiaran los factores de dispersión atómica, por efecto de la sustitución de un átomo por otro.

En una primera aproximación, podemos asumir que los átomos sustitutos se sitúan en el mismo lugar en la celda unitaria que el átomos originales con las constantes de red de acuerdo a la ley de Vegard. Entonces es sencillo calcular

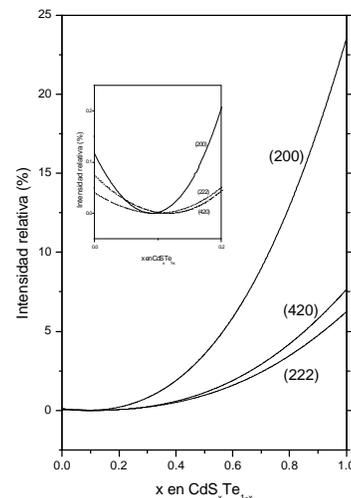


Figura 4. Variación de las intensidades de los picos correspondientes a los planos (200), (420) y (222), con respecto a la concentración molar de S.

el factor de estructura promedio, debido a que el factor de estructura es lineal con respecto a los átomos individuales. Esto significa, que solamente tendremos el promedio de los factores de dispersión atómica.

$$f_n = (1-x) f_{n,orig} + x f_{n,subst} \quad (2)$$

donde $f_{n,orig}$ y $f_{n,subst}$ son los factores de dispersión atómicos del átomo original y del sustituto, y x es la concentración del sustituto

Los factores de dispersión atómica de los átomos n, pueden ser calculados a partir de su aproximación analítica, la cual es descrita como:

$$f_n = \sum_1^4 a_i \exp(-b_i \text{sen}^2 q / I^2) + C \quad (3)$$

En la tabla 2, presentamos los valores correspondientes al S, Cd y Te. Estos valores corresponden a átomos esféricos neutros, fueron tomados de la tabla 2.2B de la referencia [9]. En la figura 2 presentamos como varía el poder de difracción, del pico correspondiente al plano cristalográfico (111), en el compuesto ternario $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ al ir variando la concentración de S. Podemos observar como existen dos efectos, el angular, el cual esta relacionado con el factor de polarización de Lorentz, y el efecto del factor de estructura.

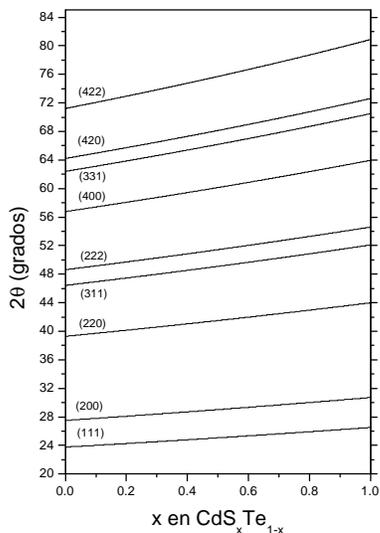


Figura 5. Variación de las posiciones angulares de los picos con respecto a la concentración molar de S.

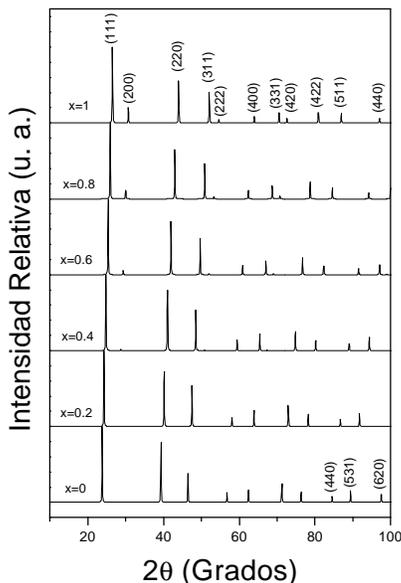


Figura 6. Difractogramas simulados del compuesto ternario, para varias concentraciones de S.

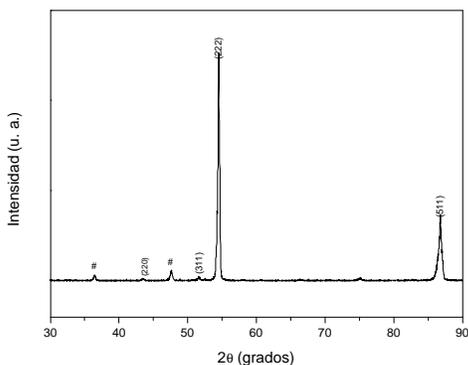


Figura 7. Identificación de los picos del difractograma de DRX de la muestra M700.

A medida que aumenta la concentración de S, va disminuyendo el poder de difracción. Esto es útil, ya que es muy frecuente se asocia una disminución de la intensidad a una pérdida de cristalinidad, lo cual podría ser causa de una disminución en el poder de difracción. La disminución en el factor de polarización de Lorentz, es debida a que al ir variando la concentración S, van cambiando las posiciones angulares de los picos a ángulos mayores. La disminución del factor de estructura es debida a que el S tiene un factor de dispersión menor que el Te.

En la figura 3, presentamos como varían las intensidades de los picos correspondientes a los planos cristalográficos (111), (220), (311), (422), (331) y (400), estas intensidades han sido normalizadas con respecto al pico (111). Podemos observar como existen disminuciones en las intensidades relativas, pero todos los picos siguen siendo de una intensidad relativa considerable como para que pudieran ser apreciadas en el DRX. En la figura 4 presentamos como varían las intensidades de los picos correspondientes a (200), (420) y (222). En estos podemos apreciar un cambio considerable, al principio al ir sustituyendo los átomos de Te por los de S, la intensidad va disminuyendo, hasta una concentración molar de aproximadamente 0.1; a partir de ese punto el incremento es muy considerable, siendo el caso del pico (200), el cual aumenta en mas de 200 veces su intensidad. De aquí podemos concluir las intensidades relativas de los picos correspondientes a los planos (200), (420) y (222) tendrán una variación importante a concentraciones altas de S, de tal manera que podrán ser observadas dentro del DRX.

La posición de los picos de cada uno de los planos cristalográficos, para una concentración molar determinada, la podemos obtener a partir de:

$$2J_{hkl} = 2sen^{-1} \left(\frac{1 \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2(6.481 - 0.663x)} \right)$$

siendo:

- h, k, l los índices del plano cristalográfico
- λ la longitud de onda de la radiación utilizada
- x la concentración molar de S

En la figura 5 presentamos como varían las posiciones angulares de los picos de DRX en función de la concentración molar de S, podemos observar que para los planos que se ubican a ángulos bajos la variación es mas suave, que para los planos que se encuentra a ángulos mayores. En la figura 6, presentamos los difractogramas simulados, aquí podemos apreciar como va apareciendo paulatinamente los picos correspondientes a los planos (200), (222) y (420).

En la figura 7, presentamos la indexación de los picos del DRX de la muestra M700, en la cual se han identificado cada uno de ellos. Se escogió un rango en el cual no estuviera el pico correspondiente al plano (111), debido a que la muestra presenta una fuerte orientación, de tal manera que se pudieran apreciar todos los picos presentes en el difractograma. Los picos fueron identificados utilizando los resultados de la Fig. 5. Los

picos que no están indexados, corresponden a impurezas del material. Los resultados experimentales ajustaron con los simulados en la posición de los picos, las intensidades no ajustaron debido a la fuerte orientación preferencial que presentan las muestras.

4. Conclusiones

Se crecieron películas delgadas semiconductoras de la solución sólida $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$, en el rango $0 < x < 1$, sobre sustratos de vidrio Corning utilizando la técnica CSVT-FE a partir de la coevaporación de CdTe y CdS. Todas las películas tuvieron una estructura cúbica. Se encontró como varían las intensidades y las posiciones de los picos al ir sustituyendo los átomos de Te por S. Estos resultados muestran que la técnica CSVT-FE es una buena alternativa para el depósito de películas de compuestos ternarios semiconductores; así como los diversos factores que hay que tener en cuenta para hacer la caracterización estructural del compuesto ternario.

Agradecimientos

Agradecemos a Víctor Rejón, Mario Herrera, Oswaldo Gómez y Roberto Sánchez por su asistencia técnica. Este proyecto fue financiado por CGPI-IPN y CONACYT, bajo los proyectos 20010280 y 38444E.

Referencias

- [1] T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakajima, M. Tsuji, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Ohyama and M. Murozono, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997), 6304.
- [2] A. de Vos, J. E. Parrot, P. Baruch and P.T. Landsberg, 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam (1994) 1315.
- [3] N. Nakayama, H. Matsumoto, A. Nakano, S. Ikegami, H. Uda and T. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 703.
- [4] Santana-Aranda M. and Meléndez-Lira M., *Appl. Sur. Sci.* 175-176 (2001), 538.
- [5] C. Jacome, M. Florez, Y. G. Gurevich, J. Giraldo and G. Gordillo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 1862.
- [6] D. Bonnet, *Phys. Stat. Sol. (a)* 8 (1970), 913.
- [7] D. W. Lane, K. D. Rogers, J. D. Painter, D. A. Wood and M. E. Ozsan, *Thin Solid Films*, 361-362 (2000), 1.
- [8] M. Zapata-Torres, R. Castro-Rodríguez, M. Meléndez Lira, S. Jiménez-Sandoval, A. Zapata-Navarro, J. L. Peña, *Thin Solid Films* 358 (2000) 12.
- [9] J. A. Ibers and W. C. Hamilton, eds. *International Tables for X-Ray Crystallography* (Kynoch Press, Birmingham, 1974), Vol. IV.
- [10] TREOR: a Semi-Exhaustive Trial-and-Error Powder Indexing Program for All Symmetries. Werner, P.-E., Eriksson, L. & Westdahl, M. (1985), *J. Appl. Cryst.*, 18, 367-370.)
- [11] Enviado a publicación *Thin Solid Films*.