

ESTUDIO DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE PELICULAS DELGADAS DE CdS DEPOSITADAS POR SUBLIMACION EN ESPACIO SEMICERRADO .

G. Cediél, L.M. Caicedo, M. Flórez y G. Gordillo.

Departamento de Física. Universidad Nacional de Colombia.

RESUMEN

En este trabajo se estudia el efecto de las temperaturas del sustrato y de evaporación, de la distancia entre el evaporador y el sustrato sobre la fase y la orientación cristalográfica de películas delgadas de CdS, preparadas por el método de sublimación en espacio semicerrado (C.S.S.) usando la técnica de difracción de rayos-x.

ABSTRACT

In this work we study the effect of substrate and evaporation temperatures and substrate-evaporator distance on the phase and crystallographic orientation of CdS thin films prepared by the C.S.S. method using the x-ray diffraction technique.

1. INTRODUCCION

El Sulfuro de Cadmio ha sido objeto de un creciente interés científico y tecnológico desde hace varias décadas en virtud de sus múltiples aplicaciones, entre las cuales se podrían destacar sus usos como material fotoconductor para la elaboración de fotoresistencias [1],[2], su utilización en xerografía, en electrónica de transistores de películas delgadas [3] y en conversión fotovoltaica de energía solar,[4].

En anteriores trabajos se han estudiado separadamente las características estructurales y propiedades eléctricas de las diferentes capas delgadas que constituyen una celda solar basada en CdS con el fin de determinar los

valores óptimos de los parámetros de producción de éstas [5],[6],[7]. Estos materiales se han depositado utilizando métodos de producción tales como atomización pirolítica, evaporación reactiva, evaporación al vacío, etc.

Entre los métodos de preparación mencionados, deseamos hacer énfasis en el método C.S.S. ya que el de evaporación ha sido escrito en trabajos anteriores [14]. En el método de C.S.S. la distancia entre el evaporador y el sustrato se reduce considerablemente y el espacio comprendido entre ellos se encierra con un cilindro de cerámica, creando de esta forma una cámara de sublimación aislada del resto del sistema de vacío.

Este método presenta las siguientes ventajas: las condiciones termodinámicas entre las fases sólida y gaseosa del material a evaporar son parecidas, lo que conduce a una mejor homogeneidad en composición química y espesor. El transporte directo del material del evaporador al sustrato conduce a pérdidas bajas de éste, que son cercanas a un 5%. Se obtienen altas ratas de deposición, (del orden de $4 \mu\text{m}/\text{min}$). Como la cámara de sublimación tiene un volumen muy pequeño, las condiciones en esa región son independientes de las que existen en otras partes del sistema.

En el presente trabajo se realizaron estudios de difracción de rayos-x en películas delgadas de CdS depositadas por el método C.S.S. con el propósito de determinar la influencia tanto de las temperaturas de evaporación y de sustrato como de la distancia entre el evaporador y el sustrato sobre la fase y orientación cristalográfica de las películas.

Cuando se prepara una muestra en polvo para ser analizada por difracción de rayos-x, se la tritura finamente con el propósito que los planos de los cristalitos resultantes tengan la misma probabilidad de quedar orientados en forma paralela a la superficie del portamuestras. En películas delgadas no necesariamente ocurre tal distribución al azar de las orientaciones de los cristalitos, en virtud de los diferentes procesos que caracterizan los mecanismos de crecimiento, en los cuales juega un papel importante el tipo de sustrato utilizado. En efecto, la energía de interacción de la película con el sustrato no es equivalente para las diferentes orientaciones de los cristalitos, [9] entonces tendrá lugar una orientación preferencial

que es aquella que presente la más pequeña energía superficial de interacción. El espectro de rayos-x mostrará un aumento en la intensidad del pico correspondiente a ese plano cristalográfico.

La intensidad de esta orientación preferida depende fuertemente de las condiciones de preparación de las muestras y está correlacionada con las propiedades eléctricas de la película. Por ejemplo, en varios trabajos se ha encontrado que la movilidad de los portadores de carga mejora notoriamente en la medida en que se intensifique el grado de orientación preferencial, [7]. La información que suministra la técnica de difracción de rayos-x permite por una parte determinar los valores óptimos de los parámetros de producción y además ayuda a verificar la validez de algunos modelos teóricos sobre la naturaleza y mecanismos de la conducción eléctrica.

2. ASPECTOS EXPERIMENTALES

El sistema utilizado para el método C.S.S. consiste de un evaporador cilíndrico de grafito, donde se coloca el material a evaporar (Ver figura 1). El evaporador se introduce concéntricamente dentro de un calentador cilíndrico de grafito por el que fluye una corriente cercana a los 200 A, suministrando así calor por radiación al evaporador. Cuando la temperatura es cercana a 700°C se inicia la sublimación del CdS. Para aumentar la eficiencia del calentamiento y la homogeneidad de la temperatura en la región donde se encuentra el material a evaporar se rodea el calentador con tres cilindros concéntricos de tántalo y uno de cerámica. El sustrato de vidrio (borosilicato) se coloca en la parte superior de la cámara de sublimación a una distancia de 1 o 4 cm. del evaporador y se mantiene a una temperatura dada. Las temperaturas del sustrato y de evaporación se controlan electrónicamente con un regulador de temperatura PID y se usan termopares de NiCr/Ni y Pt/PtRh como sensores. Este sistema se coloca dentro de una cámara de alto vacío obtenido por una bomba difusora y otra mecánica, con las que se consiguen presiones del orden de 10^{-6} Torr.

En el método de evaporación usado el espacio entre el evaporador y el sustrato se cierra casi herméticamente con un cilindro de cerámica. En la parte superior del evaporador se coloca una tapa de grafito con 9 huecos de 2 mm. de diámetro simétricamente distribuidos, para evitar que

pequeñas partículas salten con suficiente energía para producir daños mecánicos en la superficie de las películas.

A diferencia del montaje hecho en nuestro laboratorio, en las referencias especializadas sobre el método C.S.S. siempre se tiene el sistema dentro de un tubo de cuarzo al vacío y el sustrato y el evaporador se calientan desde el exterior por medio de lámparas infrarrojas de alta potencia manteniendo fija la distancia que los separa, [8], [10].

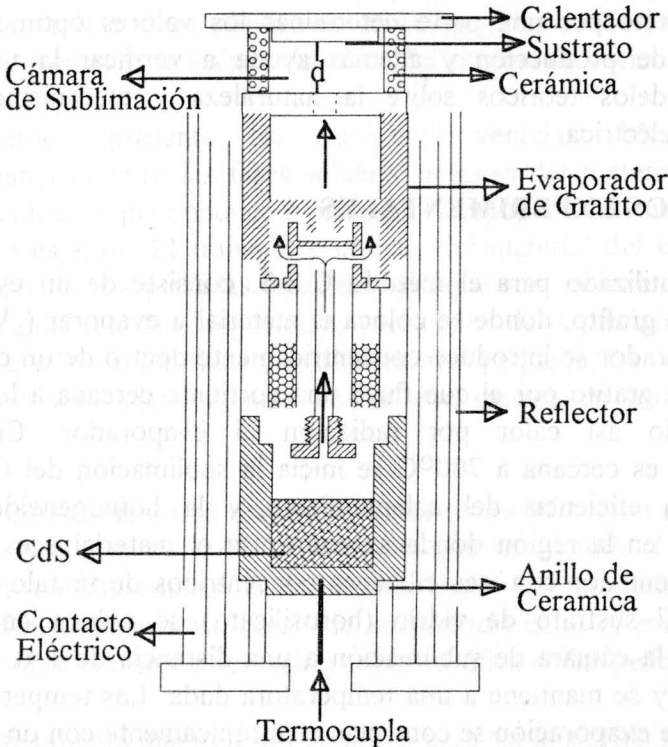


Fig. 1: Sistema de producción de las películas delgadas de CdS por el método C.S.S.

3. RESULTADOS

Películas delgadas de CdS depositadas bajo diferentes parámetros fueron estudiadas a través de medidas de difracción de rayos-x, efectuadas con un difractómetro Philips PW1820, utilizando la línea $K\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) de un tubo de Cu operado a 40 KV y 20 mA. A continuación se presentan

evaporación, del sustrato y de la separación entre evaporador y sustrato sobre el espectro de difracción. Los espectros de la fig. 2 muestran que todos los picos corresponden al CdS y que para las dos temperaturas de evaporación, el crecimiento del CdS es altamente orientado en la dirección [002], lo que significa que el eje c de los cristales es perpendicular al sustrato.

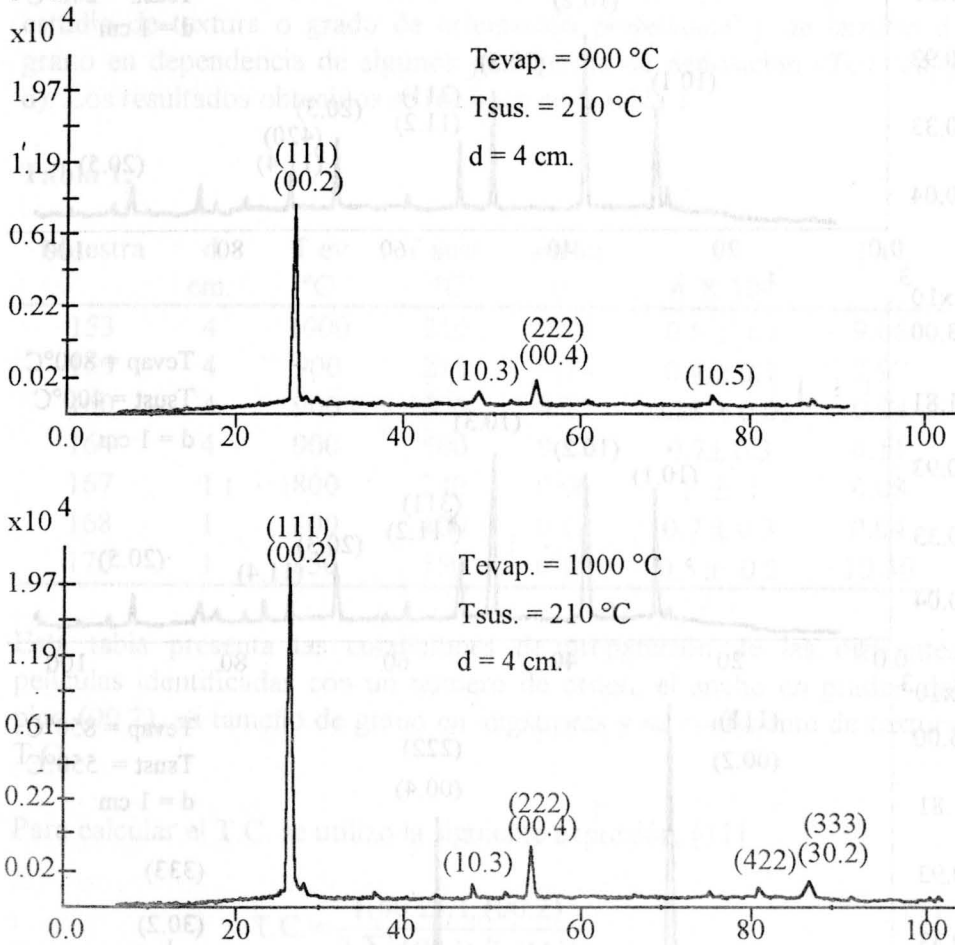


Fig. 2: Espectros de difracción de rayos-x correspondientes a dos películas de CdS depositadas a diferentes temperaturas de evaporación.

La intensidad de ese pico es considerablemente mayor, en la muestra depositada a la temperatura de evaporación más alta. De esto se puede

deducir que la orientación preferencial en la dirección (00.2) es favorecida al aumentar la temperatura de evaporación.

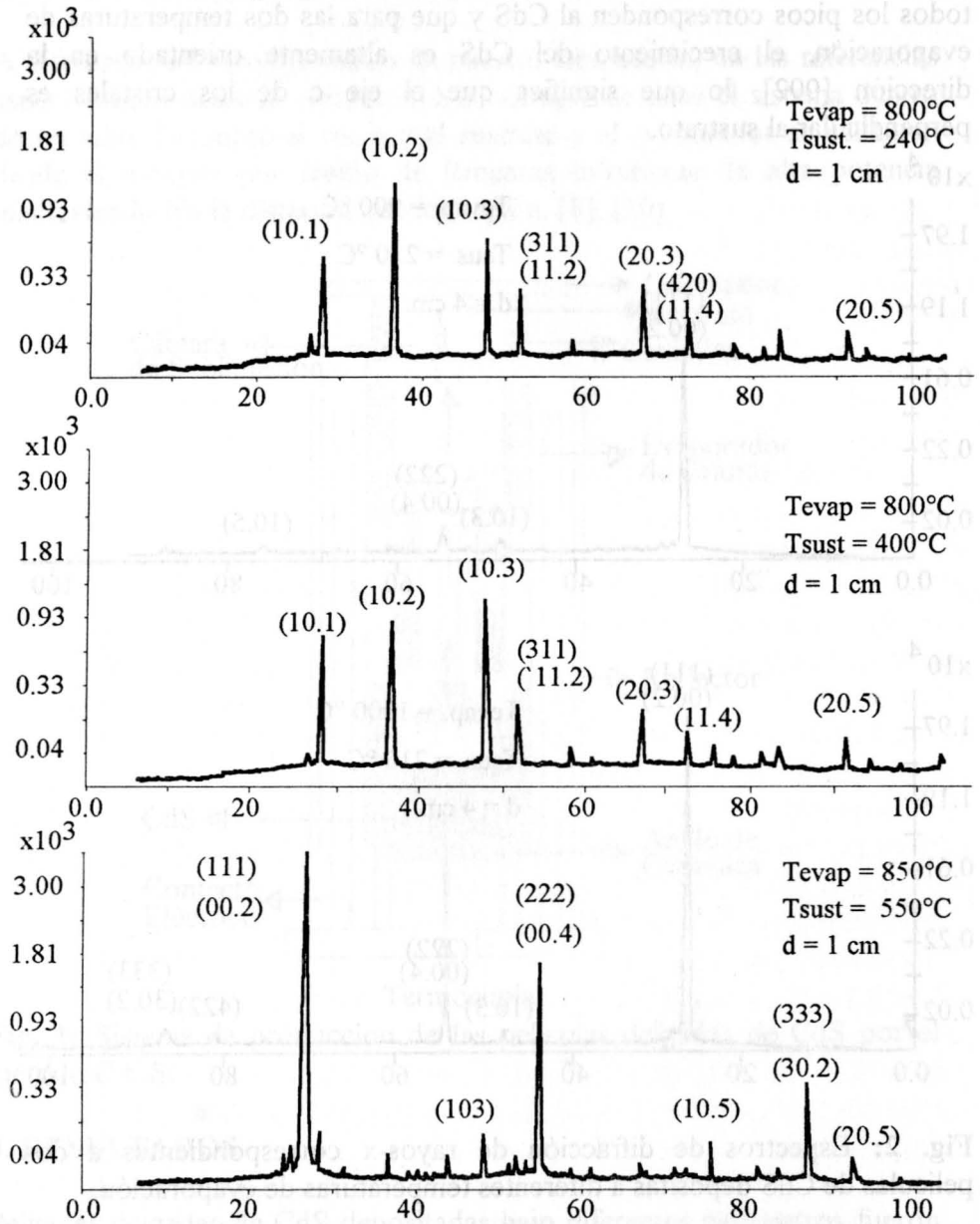


Fig. 3: Espectros de difracción de rayos-x correspondientes a películas delgadas de CdS, depositadas a diferentes temperaturas de sustrato, temperatura de evaporación de 800°C y d igual a 1 cm.

Comparando los espectros de la Fig. 4 se observa que al aumentar la temperatura del sustrato disminuye el grado de orientación preferencial, lo cual es un comportamiento opuesto al presentado cuando las muestras son preparadas manteniendo d en 1 cm.

A las muestras analizadas mediante difracción de rayos-x se les hizo un estudio de textura o grado de orientación preferencial y de tamaño de grano en dependencia de algunos parámetros de deposición (Tev, Ts, y d). Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 1.

Tabla 1.

Muestra	d cm.	T ev °C	T sust. °C	ancho (°)	D Å X 10 ³	T.C.
153	4	1000	210	0.18	0.5 ± .01	9.06
159	4	900	210	0.19	0.4 ± 0.1	7.97
160	4	900	300	0.21	0.38 ± 0.09	0.94
164	4	900	500	0.12	0.7 ± 0.3	0.11
167	1	800	240	0.06	1 ± 1	0.08
168	1	800	400	0.12	0.7 ± 0.3	0.04
170	1	850	550	0.15	0.5 ± 0.2	10.30

Esta tabla presenta las condiciones de preparación de las diferentes películas identificadas con un número de orden, el ancho en grados del pico (00.2), su tamaño de grano en angstroms y su coeficiente de textura T.C.

Para calcular el T.C. se utilizó la siguiente expresión, [11]

$$T.C. = \frac{I(00.2)/I_0(00.2)}{\frac{1}{N} \sum I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (1)$$

I (00.2) e I₀(00.2) son las intensidades del pico (00.2) de la película y de la muestra patrón respectivamente, N es el número de reflexiones diferentes a (00.2), I (hkl) e I₀(hkl) son las intensidades de los otros

picos. Para calcular el tamaño de grano D se utilizó la siguiente expresión [13]:

$$D = \frac{k\lambda}{w \cos \theta} \quad (2)$$

donde k es un parámetro que varía de 0.89 a 1.39, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, w es el ancho del pico en radianes a la mitad de la altura máxima y θ es el ángulo de reflexión del pico considerado.

4. ANALISIS DE RESULTADOS

De los resultados se puede concluir que tanto la distancia de separación d entre evaporador y sustrato como las temperaturas de evaporación y sustrato afectan la orientación cristalográfica de las películas delgadas de CdS depositadas por el método C.S.S., sin afectar la estructura cristalina ya que en todos los casos los análisis de difracción de rayos-x indicaron la presencia de una mezcla de las fases hexagonal y cúbica.

La influencia de la temperatura del sustrato sobre la orientación cristalográfica depende de la distancia de separación d , y por lo tanto del volumen ocupado por la cámara de sublimación. Para volúmenes pequeños (d pequeña) la orientación preferencial en la dirección (00.2) se favorece a medida que aumenta la temperatura del sustrato, sin embargo este comportamiento es totalmente opuesto cuando el volumen de la cámara de sublimación es grande. Una posible explicación de estos resultados se puede dar considerando que el crecimiento a lo largo de una dirección preferencial ocurre cuando la superficie inferior del sustrato, el vapor del CdS y el evaporador se encuentran en equilibrio térmico, ya que en este caso la energía de interacción entre las especies atómicas tiende a minimizarse, posibilitando un crecimiento más rápido en una dirección. Cuando se logra la condición de equilibrio, al aumentar la temperatura del sustrato se favorece el crecimiento en esa dirección preferencial.

Cuando es mayor el volumen de la cámara de sublimación (aumenta d), la condición de equilibrio termodinámico se presenta a bajas temperaturas del sustrato, por esta razón en este caso al disminuir T_s se favorece el

crecimiento en una dirección preferencial. La tendencia a la mejora de la orientación preferencial al incrementar la temperatura de evaporación, se debe a que las especies llegan con mayor energía al sustrato, lo cual aumenta la velocidad de crecimiento en la dirección (00.2).

El orden de magnitud de las incertidumbres en el tamaño de grano no nos permite identificar una tendencia significativa del efecto de los parámetros de deposición sobre él.

5. CONCLUSIONES.

Nuestros estudios de difracción de rayos-x mostraron que las películas delgadas de CdS depositadas por el método de C.S.S. crecen con una estructura cristalina, formada por una mezcla de la fase hexagonal y cúbica. La orientación cristalográfica de las películas de CdS son significativamente afectadas tanto por la distancia de separación entre el evaporador y el sustrato como por las temperaturas evaporación y del sustrato. Ajustando adecuadamente los parámetros de deposición fue posible depositar películas con un crecimiento altamente orientado en la dirección (00.2).

Cuando se consiguen condiciones de equilibrio termodinámico en todo el volumen de la cámara de sublimación, aumentando la temperatura de evaporación y del sustrato, se favorece el crecimiento preferencial en la dirección (00.2).

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el CINDEC y COLCIENCIAS.

Los autores agradecen a A. Ortiz, W. De La Cruz y L.C. Hernández por su colaboración en el procesamiento del texto y los dibujos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] N.A. Gier, W.Gool, J.C. Santen. Philips Technical Review. 20 277 (1958-59)
- [2] G. Lubberts, B. Burkey, H. Büche, E. Wolf. J.A.P. 45 2180 (1974)
- [3] S. Bhushan, S.K. Sharnia. A. Phys. Lett. 521 881 (1990).

- [4] S. Martinuzzi, D. Sarti, D. Vassilevski, F. Zapien-Nataren .Solar Cells 2 173 (1980).
- [5] G. Gordillo. Proc Ises. Solar World Congress, Hamburg, 1977.
- [6] J.A. Rodriguez, G. Gordillo. Solar Energy Materials 19 (1989).
- [7]) G. Cediél, G. Gordillo, L.M. Caicedo, L.C. Moreno, P. Teherán Rev. Col. Fis. 27 (1991).
- [8] F.H. Nicoll.. Journal of the Electrochemical Society 110 (1963).
- [9] C. Agashe, M.G. Takwale, B.R Marathe, U.G.Bhide Solar Energy Materials 17 99 (1988).
- [10] S. Junji, A. Masahiro, T. Tetsuro Japan J.Appl. Phys.11 1778 (1972)
- [11] C.S. Barret, T.B. Massalski Structure of Metals. Crystallographic Methods, Principles and Data. Tercera Edición . Pergamon Press. 1980. Pag 205.
- [12] J. M. Flórez P. Tesis de Magister. U. Nacional de Colombia Oct/92.
- [13] G.M. Rodriguez. La difracción de los rayos-x. Editorial Alhambra, 1982. Pag 220
- [14] J.A. Rodriguez, Tesis de Magister, Depto Física, U. Nal 1989