

Efecto de la temperatura de substrato sobre la estructura de $Cd_{1-x}Fe_xTe$ en película delgada

Octavio Alvarez-F. y Alfonso Huanosta
Instituto de Investigación en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México

J. G. Mendoza-Alvarez y F. Sánchez-Sinencio
Dpto. de Física, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN
(Instituto Politécnico Nacional), México,

RESUMEN

Por medio de Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión, se ha estudiado la influencia de la temperatura de substrato sobre la estructura cristalográfica de películas delgadas de $Cd_{1-x}Fe_xTe$ crecidas por la técnica de r.f. sputtering.

ABSTRACT

By using X-ray Diffractometry and Transmission Electron Microscopy we have studied the influence of the substrate temperature on the crystallographic structure of $Cd_{1-x}Fe_xTe$ thin films grown by the r.f. sputtering technique.

INTRODUCCIÓN

A partir de los últimos años de la década pasada, se ha incrementado la investigación en los compuestos ternarios semiconductores elaborados a partir de semiconductores del grupo II-VI con la adición de pequeñas cantidades controladas de iones magnéticos. La incorporación de un ion magnético

en la estructura de estos compuestos II-VI ha dado origen a los compuestos denominados *semiconductores magnéticos diluidos* con propiedades físicas novedosas /1/.

La preparación y caracterización de estos materiales semimagnéticos se ha centrado en compuestos monocristalinos y en menor grado se ha investigado la preparación de películas delgadas, cuyas posibilidades de aplicación en láseres de entonación, en detectores de infrarrojo, etcétera, han justificado el auge que actualmente presentan /2/.

Este trabajo es parte de un programa de caracterización tanto de la estructura cristalográfica, así como de las propiedades eléctricas y ópticas del compuesto $Cd_{1-x}Fe_xTe$ en película delgada, que fue iniciado hace algún tiempo /3/. El interés particular por la obtención de estos compuestos en forma de película delgada, radica en la posibilidad de usarlas como detectores de radiación en el infrarrojo y visible, así como en aplicarlo en dispositivos metal/semiconductor o bien en heterouniones para su probable uso en optoelectrónica.

DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

Como se ha descrito en una publicación previa /3/, las películas fueron crecidas por medio de la técnica de *sputtering* por radio frecuencia (r.f.), usando como substrato vidrio Corning 7059, en una atmósfera de Argón ultrapuro a una presión de trabajo de ~ 3 mTorr. La temperatura de substrato (T_s) se varió de temperatura ambiente (sin calentamiento externo) hasta un $T_s = 300^\circ C$, en intervalos de $50^\circ C$. Las muestras se prepararon en las siguientes condiciones: potencia de r. f. = 100 watts; tiempo de depósito = 60 minutos; distancia blanco-substrato = 3 cm; cátodo enfriado por aire; vacío inicial: $\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr; presión de Ar = 3 mTorr.

El blanco se elaboró en forma de pastilla de 1 cm de diámetro, a partir de polvo de CdTe de Cerac Inc. (6N). La incorporación del hierro se logró al colocar una lámina de $7 \times 2 \text{ mm}^2$ de Fe^{57} encima de la pastilla de CdTe.

La composición química de las películas se determinó con un sistema SAM-ESCA de barrido Auger. El análisis mostró que la distribución de Fe es homogénea y con un contenido $\sim 5\%$.

La estructura cristalográfica de las películas se determinó por medio de difracción de electrones y de Rayos X. Los equipos utilizados fueron un Difractómetro de Rayos X Siemens modelo D500, y un Microscopio Electrónico de Transmisión Jeol modelo 2000FX. El aspecto macroscópico de las películas es de una superficie no rugosa, semitransparente y de color bronceado.

Las muestras para microscopía electrónica se prepararon utilizando una solución de alcohol bromado al 10 % para desprender las películas del sustrato sobre agua bidestilada. De cada película se obtuvieron cuatro muestras de cuatro regiones diferentes para promediar los datos de tamaño de grano. Todos los datos de tamaño de grano, distancias interplanares, defectos, etcétera, se obtuvieron de los negativos de fotografías de microscopía electrónica y de los difractogramas de rayos X.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El cambio en la estructura cristalográfica de las películas con respecto a la temperatura de sustrato en el intervalo: $T_s = 50-300$ °C, se muestra en la figura 1. Es evidente por el difractograma de rayos X que no existe estructura cristalina distinguible para la película crecida a temperatura ambiente (el proceso de crecimiento eleva la temperatura del sustrato a ~ 50 °C); no obstante, se efectuó microscopía electrónica de transmisión (TEM). La microfotografía mostrada en la figura 2a parece sugerir la existencia de una estructura debida a centros de nucleación menores a 20Å; sin embargo, el patrón de difracción de electrones corresponde a halos difusos (véase la figura 3a), por lo cual se considera a esta película como totalmente amorfa.

Las películas crecidas a $T_s = 100$ °C exhiben una mezcla de fases amorfa y policristalina. Para temperaturas de crecimiento de $T_s = 150, 250$ y 300 °C, las películas exhiben una mezcla de fases cúbica y hexagonal; en tanto que la película crecida a $T_s = 200$ °C sólo muestra la existencia de la fase cúbica.

El cálculo de las distancias interplanares y de los parámetros de red se efectuó a partir de los difractogramas de rayos X y de los patrones de difracción de electrones correspondientes. Los resultados se muestran en la tabla 1, con su correspondiente comparación con los parámetros del compuesto CdTe. Es claro que el efecto del Fe en la red cristalina del CdTe consiste en una dilatación del orden del 1 % tanto en la red tipo zincblenda (cúbica), como en la tipo wurzita (hexagonal).

La evolución del tamaño de grano de los microcristales en la película, en función de la T_s se ilustra en la figura 4. Este comportamiento presenta un máximo para $T_s = 200$ °C, lo cual corresponde a una película de estructura cúbica con una orientación preferencial a lo largo de la dirección [111]. Esto indica que para $T_s = 200$ °C se obtiene la temperatura de sustrato óptima para crecer las películas con la mejor estructura cristalina y el mayor tamaño de grano. En las figuras 2(a,b,c) se muestran las microfotografías para $T_s = 50, 200$ y 300 °C para ilustrar los cambios entre una estructura amorfa, una cúbica, y una de fases cúbica y hexagonal mezcladas.

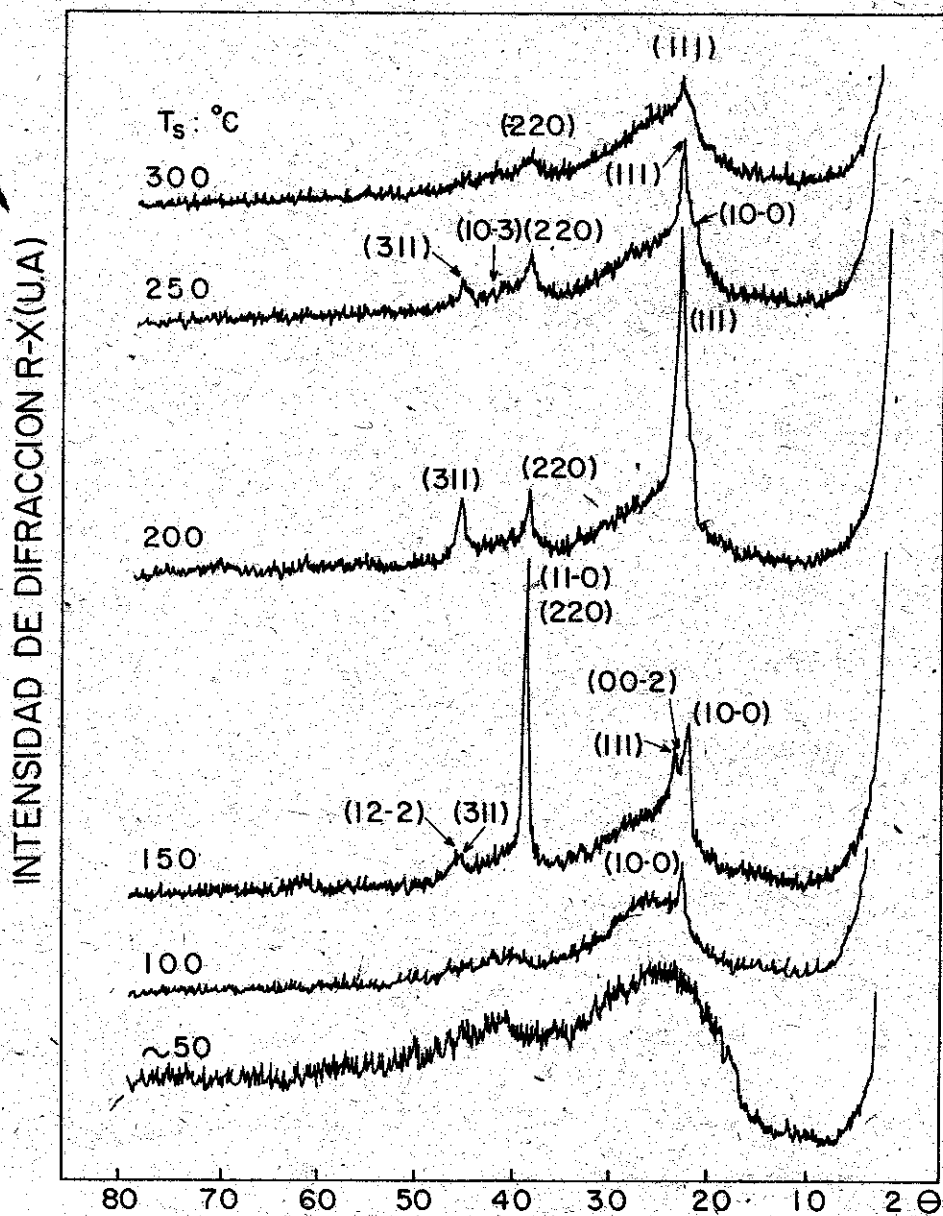


Figura 1. Patrones de difracción rayos X (CuK α) para las diferentes temperaturas de sustrato.

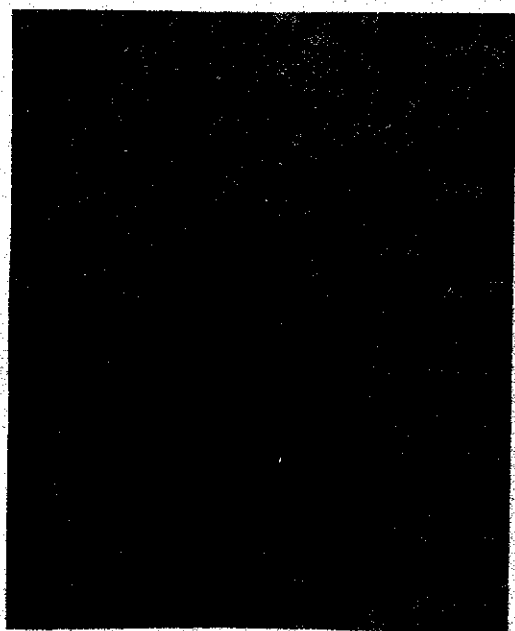
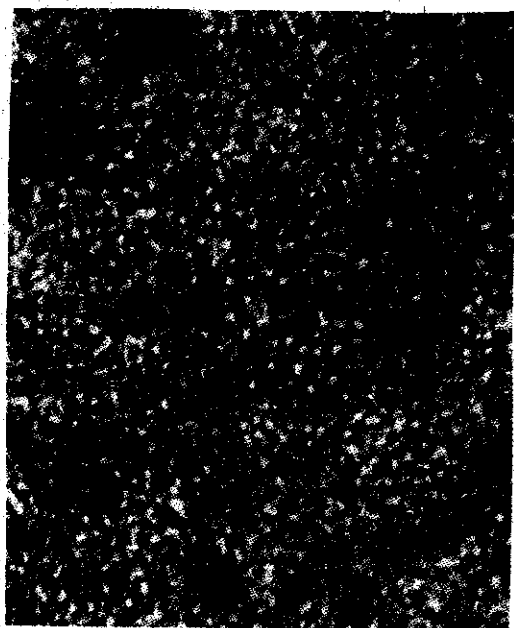


Figura 2

Microfotografías TEM. a) película amorfa (99,000X); b) película depositada a $T_g=200\text{ }^\circ\text{C}$ (282,000X), obsérvese los defectos planares en los microgranos; c) película depositada a $T_g=300\text{ }^\circ\text{C}$ (600,000X), la densidad de defectos planares es mayor que en b).

En algunos de los granos es posible observar el contraste característico debido a defectos planares (véase las figuras 2b y 2c). Probablemente estos defectos sean fallas de apilamiento y maclas. Para el caso de fallas de apilamiento, Bohadur et.al./4/ sugieren como causas posibles de su generación a: i) que las fallas se generen durante el proceso de crecimiento de las películas; ii) que se produzcan por los esfuerzos mecánicos que se provocan en la película cuando se la desprende del sustrato; o bien, iii) que puedan surgir cuando interactúan los frentes de crecimiento entre dos granos vecinos.

De estas posibilidades, la primera y la última podrían ser viables en nuestro caso, ya que las películas fueron desprendidas del sustrato por métodos químicos, por lo que no hubo esfuerzos mecánicos. La primera posibilidad involucra la incorporación de los iones del hierro Fe^{2+} y Fe^{3+} a la estructura del CdTe, lo cual podría generar este tipo de defecto.

Con respecto al maclado, este se puede generar por esfuerzos mecánicos y por procesos de recristalización. Como se sabe, el maclado por esfuerzo mecánico se produce preferencialmente en estructuras cristalinas diferentes de la cúbica de caras centradas; en cambio, la generación de maclas por

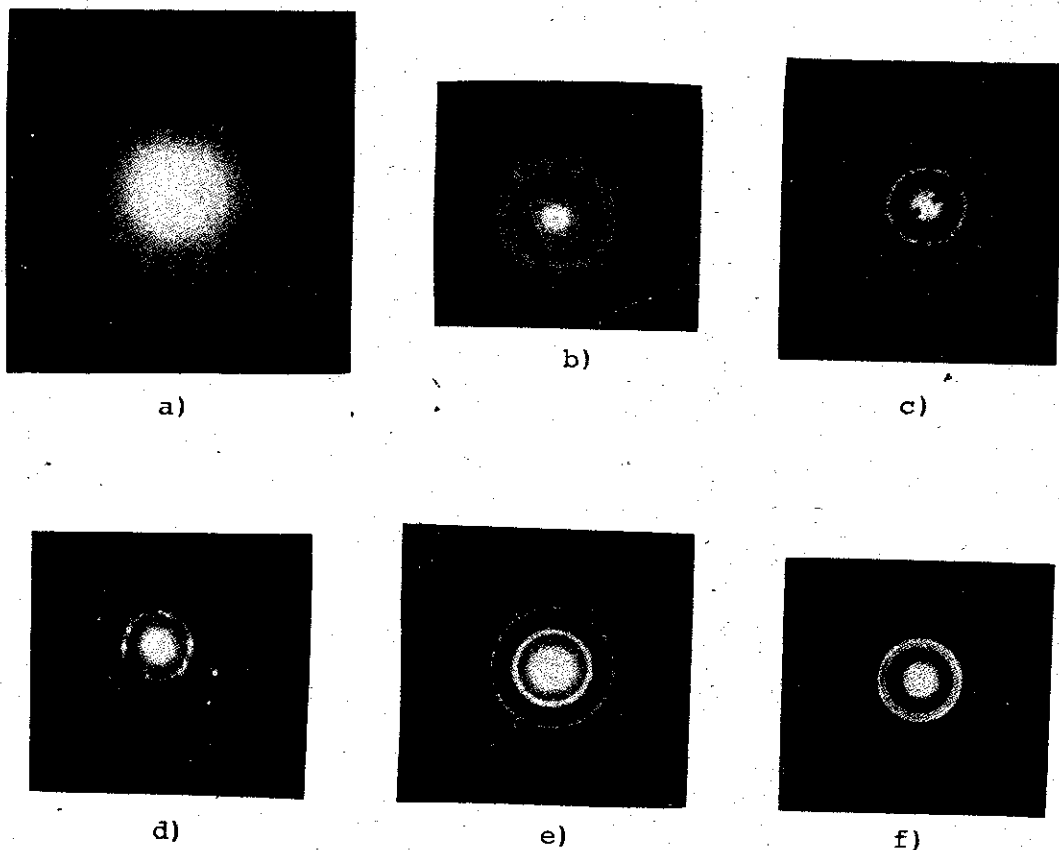


Figura 3. Patrones de difracción que muestran el grado de cristalinidad. a) $T_s \sim 50^\circ\text{C}$, amorfa; b) $T_s = 100^\circ\text{C}$, amorfa-policristalina, obsérvese el halo difuso y los anillos externos; c) $T_s = 150^\circ\text{C}$, cúbica y hexagonal mezclada; d) $T_s = 200^\circ\text{C}$, cúbica; e) $T_s = 250^\circ\text{C}$, cúbica y hexagonal; f) $T_s = 300^\circ\text{C}$, cúbica y hexagonal.

recristalización en estructuras cúbicas de caras centradas, ocurre normalmente /5/. Por lo tanto, las maclas se producen en las películas en el proceso de crecimiento *in situ*, principalmente con alguna probable cooperación de esfuerzos internos de la propia película con el sustrato. En la serie de patrones de difracción de electrones para las películas crecidas a las diferentes T_s , mostrados en las Figs. 3(a,b,c,d,e,f), se aprecia el grado de cristalinidad alcanzado a cada temperatura. El patrón correspondiente a $T_s=200^\circ\text{C}$, es prácticamente de puntos; algunos puntos se observan barridos indicando la presencia de los defectos planares que se observan en las fotografías de las Figs. 2b y 2c. Para $T_s=200^\circ\text{C}$, la densidad de defectos estimada es del orden de $\sim 10^{19}\text{ cm}^{-2}$; mientras que para mayores y menores T_s la densidad de defectos se incrementa, siendo del orden de 10^{11} a 10^{12} cm^{-2} . En consecuencia, las muestras elaboradas a $T_s=200^\circ\text{C}$ presentan la mejor estructura con menor densidad de defectos planares.

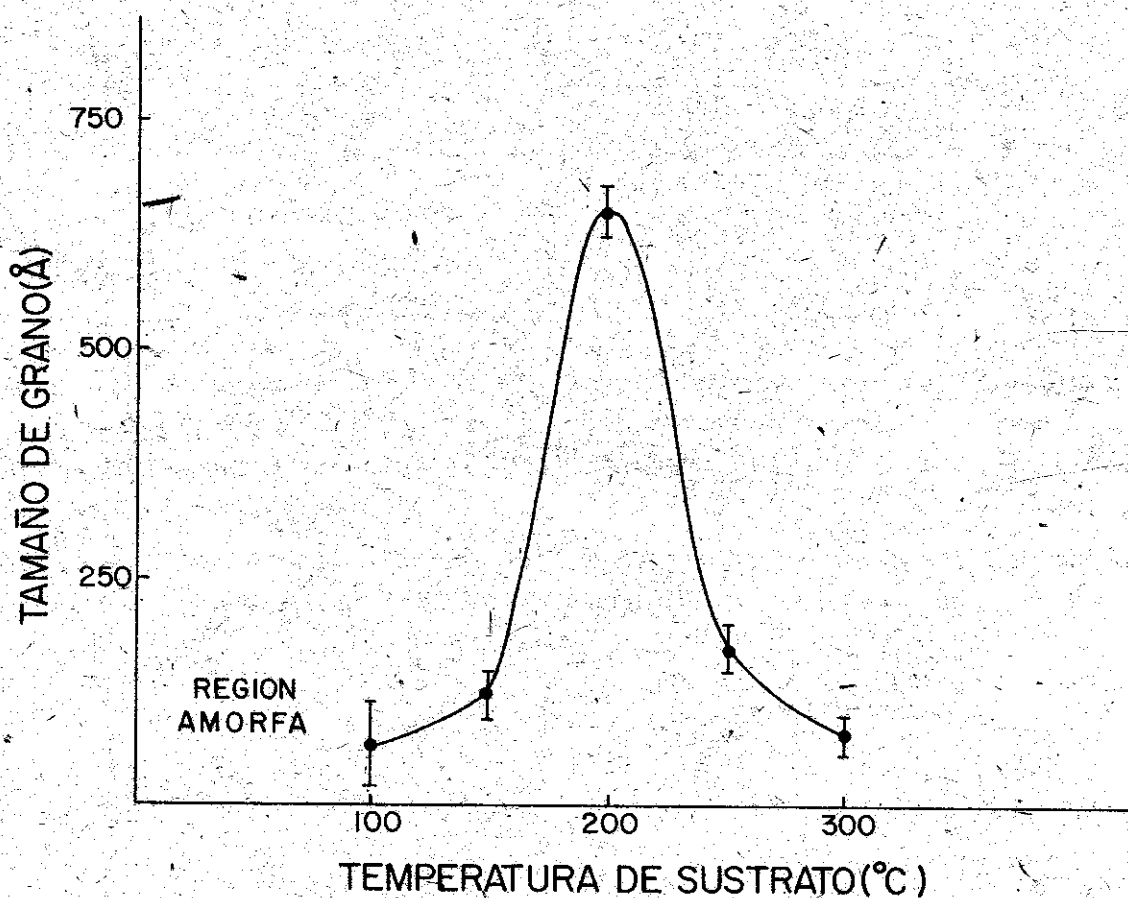


Figura 4. Tamaño de grano de los microcristales en las películas como función de la temperatura de sustrato T_s .

T A B L A 1

Parámetros de red cristalográfica

T I P O	Cd Te	Cd _{0.95} Fe _{0.05} Te
Zinc-Blenda (cúbico)	a = 6.48Å	a = 6.54Å
Distancia Cación-Cación dc = $\frac{a}{\sqrt{2}}$	dc = 4.58Å	dc = 4.62Å
Wurtzita (Hexagonal)	a = 4.56Å c = 7.48Å	a = 4.61Å c = 7.56Å
Distancia Cación-Cación dc = a dc = c/√8/3	dc = 4.56Å dc = 4.58Å	dc = 4.61Å dc = 4.63Å
Razón. (c/a)	1.6403	1.6399

CONCLUSIONES

Por medio de la técnica de r. f. sputtering se pueden crecer películas semiconductoras semimagnéticas de Cd_{1-x}Fe_xTe de estructura zincblenda con una densidad de defectos planares del orden de 10¹⁰ cm⁻², con orientación preferencial a lo largo de la dirección [111], controlando la temperatura de sustrato a -200 °C.

El compuesto semiconductor Cd_{1-x}Fe_xTe con x=0.05 tiene un parámetro de red respecto al compuesto CdTe (cúbico y hexagonal) del orden de 1 % mayor, lo cual indica que el efecto de la incorporación del hierro consiste en dilatar la red cristalina de la matriz.

BIBLIOGRAFÍA

- Galazca, Robert R.
J. Cryst. Growth 42, 364 (1985).
- Stankiewicz, Jolanta
Third Brazilian School of Semiconductor Physics, 16th-26th February, 1987. University of Campinas, Brazil. Eds. C. E. T. Gonçalves da Silva, L. E. Oliveira, J. R. Leite (World Scientific Publishing Co Singapore 1987) p. 281.

3. Alvarez-Fragoso, O., J. G. Mendoza-Alvarez, F. Sánchez-Sinencio
Lectures on Surface Science, Eds. G. R. Castro and M. Cardona
(Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1987) p. 52.
4. Bahadur, R., P. V. Sastry and G. B. Malhotra
J. Phys. Soc. Japan 17, 1637 (1982).
5. Chadwick, G. A.
In *Metallography of Phase Transformation* (Crane, Riessak and Company
Inc. New York 1972).