

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

**Propiedades eléctricas de películas delgadas de CdS
producidas por pulverización R.F.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ignacio Martil de la Plaza

DIRECTOR:

Francisco Sánchez Quesada

Madrid, 2015

Ignacio Mártil de la Plaza

TP
1984
173



x - 53 - 306099 - X

PROPIEDADES ELECTRICAS DE PELICULAS DELGADAS DE CaS PRODUCIDAS
POR PULVERIZACION R.F.

Departamento de Electricidad y Electrónica
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid
1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 173/84

© Ignacio Mártil de la Plaza
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: H-20774-1984

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS
DEPARTAMENTO DE ELECTRICIDAD Y ELECTRONICA

PROPIEDADES ELECTRICAS DE PELICULAS DELGADAS DE CdS
PRODUCIDAS POR PULVERIZACION R.F.

M E M O R I A
presentada por
IGNACIO MÁRTIL DE LA PLAZA
para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS

MADRID, 1982



- I -

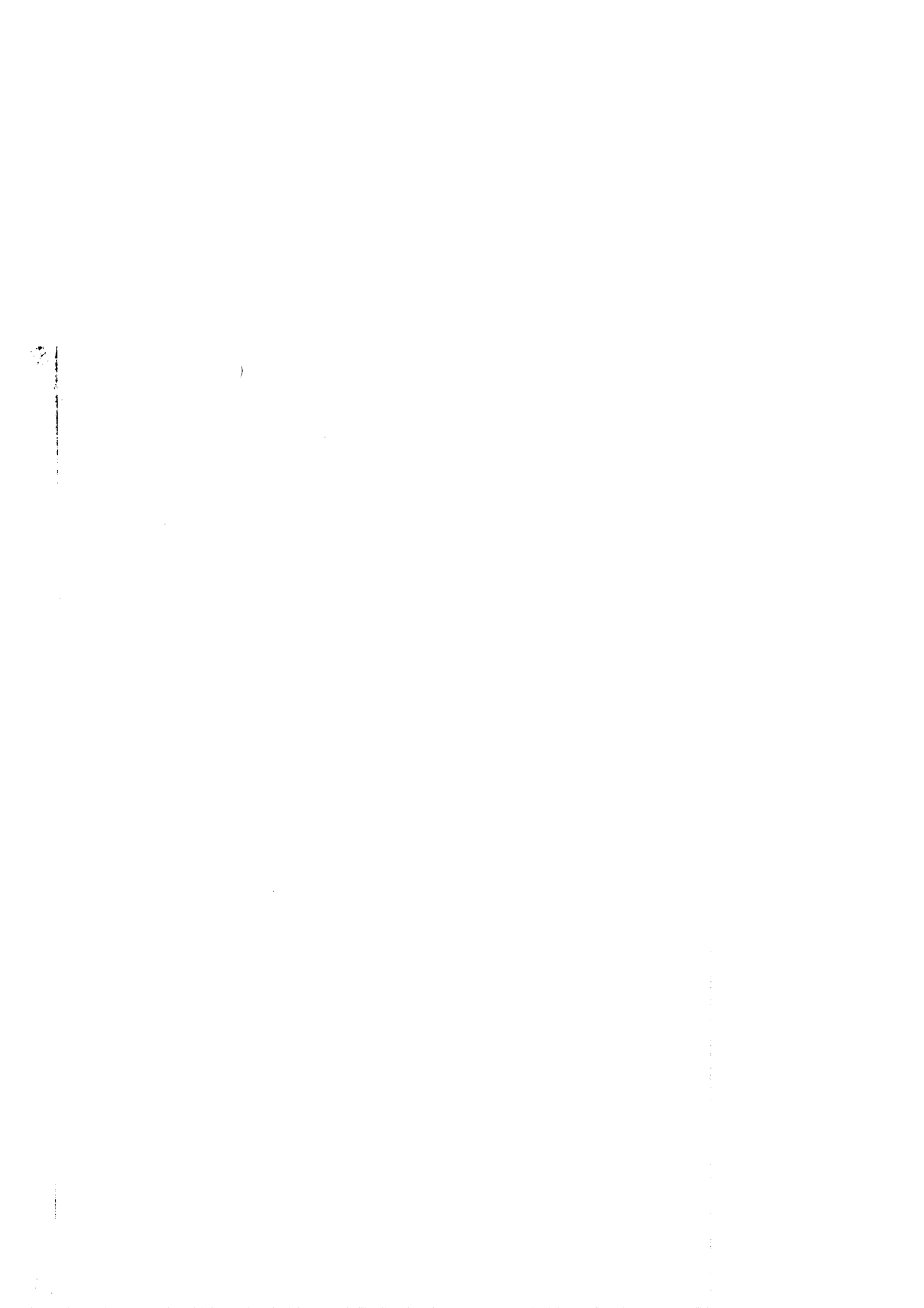
Deseo hacer constar mi agradecimiento al Prof. D. Maximino Rodríguez Vidal, por haberme acogido en el Departamento de Electricidad y Electrónica como miembro integrante del mismo.

A los Profs. D. Francisco Sánchez Quesada y D. German González Díaz, por la dirección de este trabajo y las discusiones y revisiones críticas del mismo, sumamente valiosas y estimulantes.

Al mismo tiempo, deseo agradecer a todas las personas y entidades que han colaborado de una forma u otra en la realización de la presente memoria y en particular a los Departamentos de Metalurgia y Cristalografía de la Universidad Complutense de Madrid y al Departamento de Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid, por la colaboración prestada desinteresadamente en la realización experimental de una parte importante de este trabajo.

A los compañeros de este Departamento, que han contribuido a la realización de la presente memoria.

Por último, deseo agradecer a Magdalena Casares la celeridad puesta en el mecanografiado de estas notas.



INDICE

	<u>Página</u>
Introducción	V
CAPITULO I. INTRODUCCION AL SEMICONDUCTOR COMPUESTO CdS	
I. Estructura cristalina del CdS	2
II. Procesos de transporte en CdS	6
II.1. Semiconductor intrínseco	7
II.2. Semiconductor extrínseco	11
III. Láminas delgadas de CdS	15
III.1. Nebulización química	16
III.2. Condensación desde fase vapor en flujo de gas	18
III.3. Evaporación térmica en vacío ..	20
III.4. Pulverización catódica	24
IV. Aplicaciones del CdS	36
IV.1. Transistores de efecto campo en película delgada	36
IV.2. Dispositivos fotoconductores ...	37
IV.3. Células solares	39
CAPITULO II. CARACTERIZACION DEL PROCESO DE PRODUCCION	
I. Revisión de la fenomenología de la pul verización	44
I.1. Bombardeo y extracción del blanco	44
I.2. Transporte en el seno del gas ...	50
I.3. Condensación en el sustrato	52
II. Producción de una lámina delgada de CdS	56
II.1. Sustratos	56
II.2. Sistema de pulverización R.F....	57
II.3. Secuencia de operación en la pro ducción de una lámina delgada ..	64

	<u>Página</u>
III. Caracterización del sistema	66
III.1. Descripción experimental	66
III.2. Resultados experimentales	68
III.2.1. Tensión del blanco ..	68
III.2.2. Temperatura del porta- sustratos	75
III.2.3. Tensión externa de po- larización del porta- sustratos	78
III.2.4. Presión del gas de la descarga	80
 CAPITULO III. INTERACCION DEL PROCESO DE PRODUCCION CON LAS PROPIEDADES DEL Cds	
I. Métodos experimentales de caracteriza- ción no eléctrica	93
I.1. Estructura cristalina. Difracc- ción de Rayos X	93
I.2. Microtopografía. Composición ...	94
I.3. Características ópticas	95
II. Método experimental de caracteriza- ción eléctrica	98
II.1. Electrodo. Geometría	98
II.2. Metalización de los electrodos.	99
II.3. Medidas eléctricas	103
II.3.1. Método de medidas	103
II.3.2. Sistema instrumental ..	105
III. Resultados experimentales y discusión	107
III.1. Temperatura del portasustratos	109
III.2. Tensión del blanco	119
III.3. Tensión de polarización del portasustratos	124
III.4. Presión del gas de la descarga	141

	<u>Página</u>
CAPITULO IV. PROCESOS DE TRANSPORTE EN CdS	
I. Parámetros de transporte en semiconductores policristalinos	154
I.1. Modelos geométricos	154
I.2. Casos particulares	158
II. Propiedades de transporte de películas delgadas de CdS	161
II.1. Resultados experimentales	161
II.2. Modelos posibles	169
II.2.1. Conducción de portadores	169
II.2.2. Mecanismos de dispersión de portadores	172
III. Análisis de los resultados experimentales	177
III.1. Películas de alta resistividad	177
III.2. Películas de baja resistividad	181
IV. Comparación con otros resultados	192
Conclusiones	196
Bibliografía	202



INTRODUCCION

En la presente memoria, se estudian las propiedades físicas y en particular las eléctricas del semiconductor compuesto, grupo II-VI, CdS, en estructura de lámina delgada. Este es un material con amplia aplicación en diversos tipos de dispositivos electrónicos y en particular, en células solares. En concreto, este trabajo se enmarca en un proyecto más amplio, destinado a la obtención y valoración de una célula solar de la que uno de sus constituyentes será el CdS.

El método de obtención de las películas delgadas, ha sido el de pulverización catódica de radio frecuencia, habida cuenta de la existencia de una línea de investigación sobre este tema en el Departamento. Esta técnica, se caracteriza por su gran versatilidad y por la capacidad que presenta de obtener depósitos de material con gran homogeneidad en su espesor sobre áreas muy elevadas, particularidad sumamente deseable en la obtención de una célula solar. Sin embargo, tan vez no haya sido suficientemente estudiada dicha técnica, al haberse polarizado los estudios sobre el CdS hacia otros métodos de producción tales como evaporación térmica, nebulización química, etc.

La primera parte del trabajo ha consistido en la valoración y puesta a punto del sistema de producción para la obtención de las láminas de CdS, así como el estudio de algunos de los procesos físicos que intervienen en el fenómeno de la pulverización, tales como extracción del blanco, transporte hacia el sustrato, etc.

Una vez obtenidas las láminas, se procedió al estudio de sus propiedades eléctricas y de algunas otras propiedades físicas, como complemento y apoyo a las primeras. A tal efecto, se

realizaron medidas de resistividad, efecto Hall, difracción de Rayos X, microtopografía y composición, y medidas de transmitancia y reflectancia ópticas.

Dada la gran influencia que tuvo el proceso de producción sobre las propiedades físicas del material obtenido, se realizó un estudio exhaustivo de la interacción existente entre este proceso y las propiedades de las láminas, con objeto de profundizar en el estudio y la comprensión de dicho proceso.

Asímismo, se estudiaron los fenómenos de transporte que tienen lugar en las láminas de CdS, realizandose las medidas eléctricas en un margen de temperaturas adecuado.

De los resultados obtenidos, se obtiene la principal conclusión de que, seleccionando adecuadamente las condiciones de producción, es posible obtener valores de los parámetros de transporte (resistividad, movilidad) próximos a los reflejados en la bibliografía como apropiados para la obtención de dispositivos fotovoltaicos, por lo que parece viable la utilización de tales láminas en los mismos.

La labor descrita anteriormente, se recoge en esta memoria de acuerdo al siguiente esquema:

- En el Capítulo I se hace una introducción al material CdS, a los procesos de obtención del mismo en forma de película delgada más frecuentemente utilizados y a las aplicaciones más importantes del mismo.

- En el Capítulo II se estudia el proceso de pulverización de radio frecuencia, se describe el sistema experimental utilizado y se realiza la caracterización del proceso de producción en función de la velocidad de crecimiento y de su uniformidad.

- En el Capítulo III se describen las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de las láminas y se estudia la interacción del proceso de producción con las propiedades físicas que se analizaron en el CdS.

- En el Capítulo IV se analizan los procesos de transporte del CdS obtenido, estudiándose tanto los procesos de conducción de los portadores, como los mecanismos de dispersión de los mismos. Los resultados obtenidos, se interpretan en base a modelos de semiconductor policristalino bien establecidos, aplicándolos a nuestro caso particular, de los que se extraen consecuencias importantes respecto al proceso de transporte en dichas láminas.

CAPITULO I

INTRODUCCION AL SEMICONDUCTOR COMPUESTO CdS

Iniciaremos este capítulo con la revisión de las principales características del CdS monocristalino desde el punto de vista semiconductor. En este sentido hacemos una revisión detallada de su estructura cristalina así como de sus procesos de transporte.

A continuación, se describen detalladamente las principales técnicas de producción del material en forma de película delgada, haciendo especial hincapié en la de pulverización de radio frecuencia, dado que ha sido la utilizada en la realización de esta memoria. Al mismo tiempo, analizamos las variantes más importantes de cada una de ellas.

Por último se revisan las posibles aplicaciones del CdS en estructura de película delgada, poniendo énfasis en su utilidad como convertidor fotovoltaico de energía ya que éste es nuestro principal interés.

I. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL CdS

El CdS pertenece al grupo de semiconductores compuestos II-VI. Este grupo engloba a todos los óxidos, sulfuros, seleniuros y telururos de zinc, cadmio y mercurio. Salvo para el HgSe y el HgTe, que son semimetales, el resto del grupo presenta la peculiaridad de tener "gaps" de energía directos (excepto el CdO) con valores situados en el espectro visible o en zonas próximas a él, de forma que les hace candidatos idóneos para aplicaciones en dispositivos electroópticos donde son necesarias una gran capacidad de absorción o de emisión de luz en las zonas de energía cercanas a los valores del "gap".

En la Tabla I se presentan los valores de este "gap" para cada uno de los semiconductores del grupo.

	O	S	Se	Te
Zn	3,2 eV	3,6 eV	2,7 eV	2,25 eV
Cd	2,4 eV	2,4 eV	1,7 eV	1,5 eV
Hg	2,2 eV	2 eV	- 0	- 0

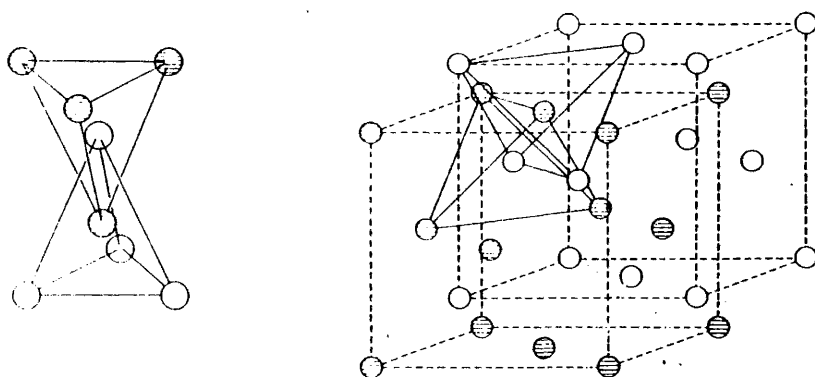
TABLA I

La combinación de elementos de los grupos II y VI da como promedio cuatro electrones de valencia por átomo, situación que favorece el compartir dichos electrones entre los elementos antes que la transferencia de uno a otro. Esto da lugar a la formación de redes cristalinas tetraédricas. En una red tetraédrica, cada átomo de un elemento A está rodeado simétricamente por cuatro átomos del otro elemento B. Esto sólo ocurrirá cuando el átomo del elemento A esté situado en el centro geométrico de un tetraedro, cuyos vértices están ocupados por átomos del elemento B. El proceso lógicamente, se repite para los átomos situados en otros vértices.

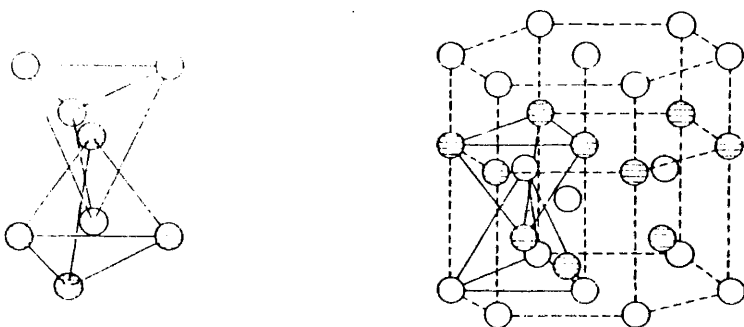
La combinación de estos tetraedros da lugar a dos posibles estructuras cristalinas: Wurtzita y Zincblenda que se diferencian entre sí en la rotación de 60° de la base de uno de los tetraedros respecto al otro. En la Fig. 1 (1), se ven las dos posibles combinaciones de tetraedros así como las estructuras que originan.

La red cristalina Zincblenda es el resultado de interpenetrar dos redes cúbicas centradas en caras de cada uno de los elementos, desplazadas entre sí $1/4$ de arista en cada una de las tres direcciones del espacio. De esta forma la separación entre átomos adyacentes es $\sqrt{3}/4$ veces el valor de la arista del cubo.

La red Wurtzita surge de la interpenetración de dos redes hexagonales compáctas de cada uno de los elementos desplazados entre sí $3/8$ del valor del eje perpendicular al plano base de la red (eje c). Así, la distancia entre átomos más próximos será $3/8$ c ó $\sqrt{3}/8$ a según nos movamos paralelos o perpendiculares al eje c. De aquí se deduce una relación entre los ejes c y a tal que $c/a = 1,63$.



ZINC BLENDA



WURTZITA

Todos los semiconductores del grupo, excepto el CdO y HgO, cristalizan en una u otra de las 2 estructuras y en algunos casos como el CdS en ambas.

En la Tabla II se detallan los sistemas de cristalización Wurtzita (W) y Zinblenda (Z) de los integrantes del grupo (2).

Compuesto	Estructura
ZnO	W(Z)
ZnS	W(Z)
ZnSe	Z(W)
ZnTe	Z(W)
CdO	Cúbico
CdS	W(Z)
CdSe	W(Z)
CdTe	Z(W)
HgO	Cinnabar
HgS	Z
HgSe	Z
HgTe	Z

TABLA II

El símbolo entre paréntesis indica la estructura menos probable en aquellos casos donde se dan ambas.

El tipo de enlace existente entre los átomos de cadmio y de azufre no está suficientemente aclarado en la bibliografía.

R.H. Bube (3) y B. Ray (1) introducen la posibilidad de que el grado de ionicidad en el enlace sea variable en los compuestos II-VI. Pueden existir transiciones desde un enlace puramente homopolar (caracterizado por una estructura $\text{Cd}^{2-} \text{S}^{2+}$) hasta uno puramente iónico ($\text{Cd}^{2+} \text{S}^{2-}$) de forma que sobre un gran número de moléculas, no puede definirse con claridad un enlace estrictamente covalente o iónico, siendo más exacto definirlo como una transición entre ambos.

Efectivamente, en la práctica se comprueba (1), que para la gran mayoría de compuestos II-VI y en particular para el CdS el enlace es covalente pero con un cierto grado de ionicidad.

De esto da idea el valor de la constante dieléctrica y de sus mecanismos de dispersión. Mientras que para compuestos covalentes no existe dispersión entre bajas frecuencias y frecuencias ópticas ($\epsilon_s/\epsilon_\infty = 1$) en los iónicos existe una fuerte dispersión ($\epsilon_s/\epsilon_\infty = 2,8$ para NaCl). En el caso del CdS este cociente se sitúa en $\epsilon_s/\epsilon_\infty = 1,6$, valor intermedio entre el de los covalentes y de los iónicos.

La parcial ionicidad del enlace justifica al mismo tiempo el valor reducido de la movilidad del CdS y de los compuestos II-VI en general, en contraste con los valores de ésta para los semiconductores covalentes, más elevada que para los primeros.

II. PROCESOS DE TRANSPORTE EN CdS

El CdS tiene un "gap" de energía directo, cuyo valor en función de la temperatura absoluta viene dado por (4):

$$E_G = 2,58 - (5,2 \times 10^{-4})T \text{ eV}$$

que conduce al valor de 2,42 eV a temperatura ambiente, sobre el que existe casi total unanimidad en la bibliografía.

El valor tan elevado del "gap" conduce a una concentración de portadores generados intrínsecamente muy baja. Tomando como valores más aceptados para las masas efectivas los dados por R.H. Bube (5) para electrones (m_n^*/m_0) = 0,24, y por B. Ray (1) para huecos, (m_h^*/m_0) = 0,7 la expresión para la concentración intrínseca:

$$n_i = 2 \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right)^{3/2} (m_n^* m_h^*)^{3/4} T^{3/2} e^{-E_G/2kT}$$

conduce un valor de n_i a temperatura ambiente de $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-3}$. Por lo tanto, el CdS en estado intrínseco deberá tratarse más como un aislante que como un semiconductor.

Dado que la concentración de portadores supuestamente intrínsecos más baja encontrada en la bibliografía es (6) 10^6 cm^{-3} , se puede concluir que la conducción estará dominada por defectos, principalmente desviaciones estequiométricas del material básico.

Analizaremos a continuación los procesos de transporte que presentan el CdS intrínseco y el CdS dopado con algún elemento añadido para tal fin.

II.1. Semiconductor Intrínseco

Aún sin existir un proceso explícito de dopado del CdS, la magnitud de su conductividad intrínseca es tan baja (tomando $\mu_n = 350 \text{ cm}^2/\text{V.sg}$ (7)), $\sigma_i = 2 \times 10^{-18} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, que estará siempre enmascarada por las imperfecciones y desviaciones estequiométricas introducidas de forma inevitable durante el crecimiento.

Teóricamente, son posibles los siguientes tipos de defectos intrínsecos: los asociados con vacantes de cadmio, con vacantes de azufre, así como las inclusiones intersticiales de ambos átomos en la red.

Debido al valor muy superior de la presión de vapor de azufre respecto del cadmio (8) para cualquier temperatura, las desviaciones estequiométricas más probables son las vacantes de azufre. Esto provoca de forma general un exceso de cadmio en la red, bien debido a lagunas de azufre o por la incorporación en la misma de cadmio intersticial. En cualquiera de los casos, la conducción mayoritaria es por electrones, única observada en CdS.

El valor reducido de la constante de red del CdS ($a = 5,83 \text{ \AA}$) (9) parece favorecer poco la incorporación de cadmio intersticial, de forma que los defectos más probables serán las lagunas de azufre y no la inclusión de cadmio. Esta distorsión de la red origina la aparición de estados localizados en el "gap" prohibido, susceptible de activarse por la aplicación de algún tipo de excitación externa (temperatura, iluminación, etc.). La localización de los mismos dependerá de su grado de ionización, encontrándose valores de 0,16 eV, 0,24 eV, y 0,45 eV (10,11).

Los mecanismos de dispersión que afectan a los portadores libres del semiconductor pueden deducirse a partir del estudio de la dependencia con la temperatura absoluta de la movilidad (12). En general no existe un único mecanismo de dispersión, manifestándose cada uno de ellos en un margen de temperatura que depende de la naturaleza de los mismos.

En compuestos II-VI y en particular en CdS, hay dos mecanismos de dispersión predominantes (4): dispersión por fonones ópticos y por el carácter piezoeléctrico del cristal. Estos prevalecen sobre los mecanismos de dispersión típicos de semiconductores covalentes, tales como dispersión por vibraciones acústicas

de la red y por impurezas ionizadas.

Los primeros y en particular la dispersión piezoelétrica, son detectables sólo en cristales de muy alta pureza, ya que la influencia de las impurezas ionizadas lo oscurece por completo al presentarse ambos en el mismo margen de temperatura y ser la influencia de las impurezas ionizadas superior a la dispersión piezoelétrica.

La dispersión por fonones ópticos surge como consecuencia de la interacción entre los portadores de carga con los potenciales electrostáticos inducidos en la red por vibraciones ópticas. Es el carácter parcialmente iónico del enlace el que provoca la inducción de esos potenciales (1).

La expresión general de la movilidad de portadores dispersados por este mecanismo es de la forma:

$$\mu = A T^{1/2} | e^{0/T} - B |$$

donde A, B y θ son constantes función, entre otras, de la frecuencia del fonón.

El CdS es un cristal con marcado carácter piezoeléctrico lo que implica un efecto de polarización eléctrica inducida por la aplicación de una tensión mecánica a la red.

Esta tensión mecánica aparece en forma de vibraciones acústicas de la red que a su vez induce la mencionada polarización que actuará sobre los portadores de carga modificando su transporte.

La dependencia de la movilidad con la temperatura para este tipo de dispersión es:

$$\mu = C T^{-1/2}$$

Se ha detectado (7) dispersión por fonones ópticos a temperaturas comprendidas entre 100 y 300°K sobre cristales de CdS. Al mismo tiempo, para temperaturas comprendidas entre 0 y 25°K el mecanismo de dispersión predominante es el piezoeléctrico; el margen 25°K - 100°K es una zona de solapamiento entre ambos mecanismos.

Las experiencias se realizaron sobre cristales de muy alta pureza, como lo demuestra el valor de la movilidad a 300°K que es $350 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sq.}$, el más alto encontrado en la bibliografía. En la Fig. 2 se representan los resultados obtenidos.

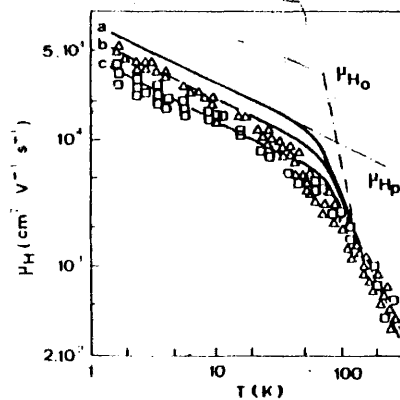


FIG. 2

La curva a representa una combinación de los mecanismos mencionados, la b el mejor ajuste para los datos experimentales de movilidad perpendicular al eje c y la c el correspondiente para movilidad paralela al eje c. De ello se deduce una cierta anisotropía en el comportamiento de la movilidad.

Estos resultados son similares a los obtenidos por H.H. Woodbury (13), que encuentra una combinación de ambos mecanismos

de dispersión aunque debido a la influencia de las impurezas ionizadas, no fue capaz de detectar más que esta influencia por debajo de 50°K, ocultando una posible dispersión piezoeléctrica.

Entre 50 y 300°K, la dispersión de portadores es debida a una combinación de los mismos mecanismos encontrados en el caso anterior.

Sus resultados experimentales llevan a unas expresiones para la movilidad en función de la temperatura absoluta dadas por:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{piezoeléc.}} &= 8,1 \times 10^4 T^{1/2} \\ \mu_{\text{f. ópticos}} &= 8,6 T^{1/2} (e^{440/T} - 1,8)\end{aligned}$$

en unidades de $\text{cm}^2/\text{V.sg.}$ de forma que la movilidad de portadores viene dada por:

$$\mu^{-1} = \mu_{\text{piezoeléc.}}^{-1} + \mu_{\text{f. ópticos}}^{-1}$$

En el caso de cristales ligeramente desviados de la estequiometría, de nuevo la combinación de esos dos mecanismos parece ser el factor de dispersión dominante por encima de 50°K (14).

II.2. Semiconductor Extrínseco

Existen varias referencias en la bibliografía sobre elementos que actúan como dopantes en CdS. En general, todos los elementos de la tabla periódica adyacentes al cadmio serán sustitucionales del cadmio y todos los adyacentes al azufre, sustituirán a éste.

Si el sustituyente tiene más electrones que el sustituido, actuará como el donador. En caso contrario, lo hará como aceptor.

En la Tabla III se presentan los elementos más frecuentemente citados en la bibliografía como dopantes de CdS, así como el carácter que tienen y el elemento al que sustituyen:

Dopante	Tipo	Atomo Sustituido
Cu	Aceptor	Cd
Ag	"	Cd
Au	"	Cd
As	"	S
Sb	"	S
Bi	"	S
In	Donor	Cd
Al	"	Cd
Ga	"	Cd
Cl	"	S
Br	"	S
I	"	S

TABLA III

Puede ocurrir también que estos átomos se incorporen de forma intersticial, aunque esta posibilidad es remota.

La incorporación sustitucional de estos átomos crea niveles de energía en el "gap" prohibido. Los niveles donadores, tanto los sustitucionales de cadmio como los de azufre, están situados por debajo de la banda de conducción a una distancia comprendida entre .01 y .05 eV (3). El nivel aceptor de cobre está a .6 eV por encima de la banda de valencia mientras que el de plata lo

está a 1 eV (4). Evidentemente, los aceptores son mucho menos activos que los donores dada su elevada energía de activación.

Además, superpuesto al dopante exterior, existen los defectos intrínsecos provocados por desviaciones estequiométricas, de forma que la conducción en estos cristales es debida tanto al dopante como a estas desviaciones, aunque en menor medida en este último caso.

Los mecanismos de dispersión que actúan sobre cristales dopados son fundamentalmente los relacionados con las impurezas introducidas en la red, bien en estado ionizado, bien en estado neutro.

La forma de la movilidad con la temperatura en cada caso es (15):

$$\mu_{I.ioniz.} = A T^{3/2}$$

$$\mu_{I.neutr.} = K$$

Superpuestos a estos mecanismos, pueden presentarse los propios del semiconductor no dopado.

Existen muy pocos estudios sobre los mecanismos de dispersión que actúan en cristales de CdS dopados. L.D. Partain (14), estudian tal efecto en cristales dopados con indio (Fig. 3).

La curva 1 corresponde al cristal dopado con indio y la 2 es el resultado para cristales no dopados.

El carácter casi independiente de la movilidad con la temperatura en el cristal dopado sugiere dispersión por impurezas neutras. Esto parece deberse a la baja eficiencia del proceso de dopado ya que, de todas las impurezas introducidas en el cristal,

menos del 3% resultaron eléctricamente activas, por lo que la gran mayoría de átomos de indio permanece en la red en estado neutro sustituyendo al cadmio. La poca eficiencia del proceso de dopado es más dramática en el caso de películas delgadas (16).

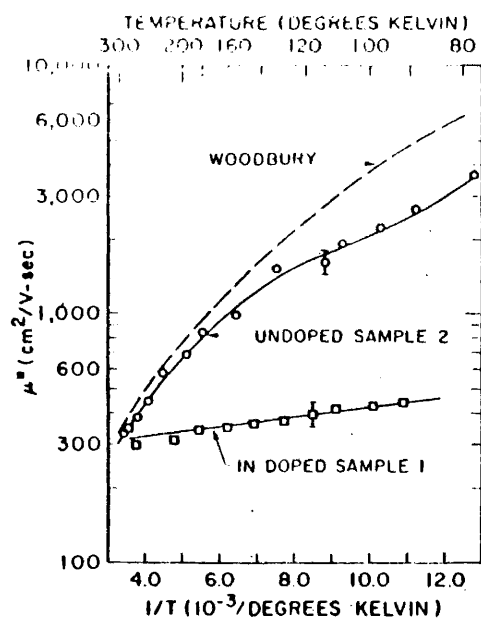


FIG. 3

A modo de resumen presentamos en la Tabla IV el valor de los parámetros físicos del CdS más importantes desde el punto de vista semiconductor.

Peso molecular	144,46
Densidad (gr/cm ³)	4,92
Estructura	Zinc-Blenda o Wurtzita
Parámetro de red a (Å)	4,14 (W), 5,83 (Z)
Parámetro de red c (Å)	6,73
m_e^* / m_0	0,24
m_h^* / m_0	0,7
N_c (cm ⁻³)	$2,9 \times 10^{18}$
N_v (cm ⁻³)	$1,4 \times 10^{19}$
n_i (cm ⁻³)	4×10^{-2}
μ_n (cm ² /V.sg.)	340
μ_h (cm ² /V.sg.)	15
χ (eV)	4,4
Gap (300°K) (eV)	2,42
dE_g/dT (eV/°K)	$-5,2 \times 10^{-4}$
ϵ_s	$\epsilon_{ c} = 8,68; \epsilon_{\perp c} = 8,28$
ϵ_{∞}	5,24

TABLA IV

III. LAMINAS DELGADAS DE CdS

Los métodos de producción de láminas delgadas introducen problemas adicionales aparte de los ya mencionados, que complican el estudio y la caracterización del CdS así obtenido. Podemos citar entre ellas la dificultad de alcanzar una buena este-

quiometría, la pérdida total o parcial del carácter cristalino del material, con la consiguiente introducción de nuevos defectos e imperfecciones, la dificultad de control de determinadas propiedades físicas, etc.

Los métodos de producción de láminas delgadas pueden dividirse en dos grandes grupos: los que utilizan procesos físicos y los que utilizan procesos químicos, aunque en determinados casos, la frontera entre ambos no está perfectamente definida. Mientras los primeros utilizan técnicas de vacío, los segundos en general no, de forma que a los problemas comunes a todas las técnicas, se añaden los específicos de cada una de ellas.

Vamos pues a revisar con alguna extensión, los métodos de crecimiento más importantes, haciendo especial hincapié en la pulverización catódica y en particular en la de radiofrecuencia, que es el utilizado por nosotros.

III.1. Nebulización Química

Esta es la técnica más sencilla y económica de obtención de películas delgadas. En la Fig. 4 se presenta un esquema del dispositivo, descrito y utilizado por primera vez por R. Chamberlain y J. Skarmann (17).

En un depósito se halla una disolución acuosa de compuestos que contiene los elementos necesarios para la formación de la película de CdS. Las fuentes de cadmio y de azufre son en general, cloruro de cadmio y thiourea para el azufre, aunque pueden utilizarse otras (17).

La disolución se lleva mediante un gas portador controlada a través de un medidor de flujo, hasta un atomizador, donde la disolución se pulveriza mediante aire a presión. Esta se fragmenta

en partículas muy finas (del orden de micras o menores), y se extiende sobre el sustrato. Para que tenga lugar la formación de la película de CdS, es necesario que éste aporte una energía térmica suficiente. La formación de la película se logra entonces junto con la evaporación de las especies volátiles. Típicamente, la temperatura del sustrato debe estar comprendida entre 350 y 500°C, siendo necesario un mínimo de 250°C para que la reacción tenga lugar.

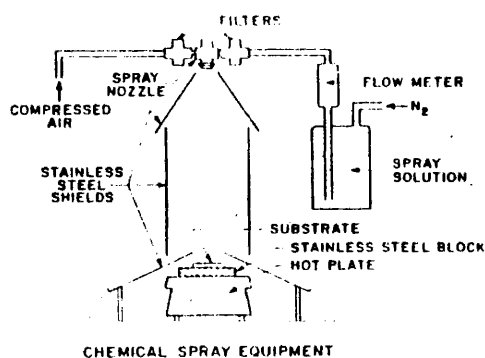
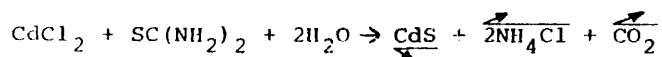


FIG. 4

La reacción química que se origina en el sustrato es la siguiente (18):



Existen algunas variantes de este método, siendo la más conocida la sinterización (2). En esta técnica, se parte de una cantidad determinada de polvo estequiométrico de CdS y se mezcla con una pequeña cantidad de Cl_2 Cd hasta obtener una pasta homogénea del conjunto. Este se suspende en un disolvente orgánico adecuado y el conjunto se aplica al sustrato mediante un proceso de

impresión o mediante nebulización como en el caso anterior. A continuación se somete el depósito a un recocido de unos 600°C durante el cual, los granos de polvo de CdS se sintetizan entre sí, eliminándose como en el caso anterior los componentes volátiles.

En las dos técnicas referidas y en general en las variantes y derivados de ellas, existen ventajas e inconvenientes comunes a todas que, básicamente, son las siguientes:

Como ventajas cabe destacar la facilidad del dopado, ya que éste se conseguirá sin más que añadir en el conjunto de partida el dopante en una disolución apropiada.

Además, al ser la técnica menos costosa de producción de láminas delgadas, es una de las más idóneas de cara a la obtención de dispositivos de bajo costo susceptibles de emplearse a gran escala.

Presenta el inconveniente de que en el depósito final están siempre presentes ciertas cantidades, en ocasiones elevadas, de residuos provenientes de la disolución de partida y que no se pudieron eliminar en el proceso térmico final del mismo (19), afectando éstas de forma notable a todas las características de la película obtenida y en particular a las eléctricas. Este problema se complica, dado que las velocidades de crecimiento son bajas, pudiendo ocurrir cambios significativos en la cinética del proceso durante el transcurso del mismo.

III.2. Condensación desde Fase Vapor en Flujo de Gas

En esta tecnología, se coloca polvo de CdS en composición estequiométrica en un receptáculo, que se calienta hasta una temperatura de 700-800°C. La presión de vapor así generada se arrastra mediante un flujo de gas, generalmente H₂, hacia el sustrato

que está a temperaturas comprendidas entre 400 y 600°C y allí se condensan.

En la Fig. 5 se da un esquema del dispositivo empleado por M. Arizno y J.J. Loferski (20), así como el perfil de temperaturas del mismo.

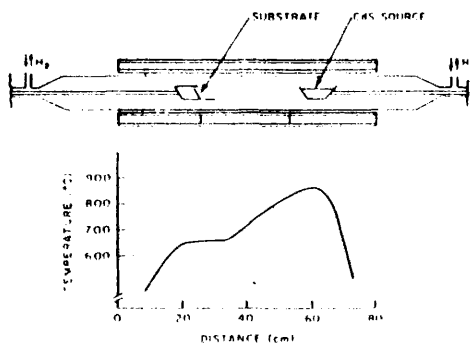


FIG. 5

Existen modificaciones de este método, siendo la más importante el llamado C.S.V.T. (Closed Space Vapor Transport) (21). El sustrato y la fuente están muy próximos entre sí, de forma que se pueden obtener velocidades de crecimiento del orden de 100 μ /h. De esta forma es posible colocar el sustrato a temperaturas muy elevadas para obtener buena cristalinidad sobre sustratos amorfos e incluso epitaxia si el sustrato es cristalino (22). Esto, sin embargo, puede originar problemas de desviaciones estequiométricas. Además, el proceso generalmente se realiza a presión atmosférica, por lo que puede originarse crecimientos de películas con un grado de contaminación elevado.

En la Fig. 6 se da un esquema de este dispositivo.

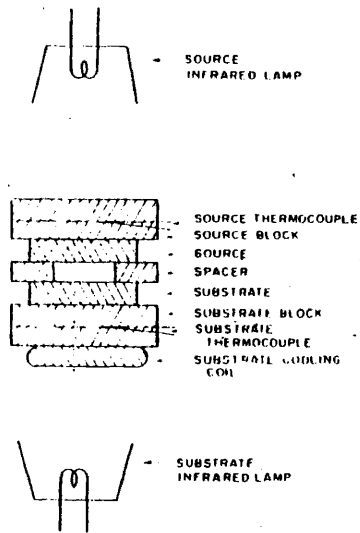


FIG. 6

III.3. Evaporación Térmica en Vacío

La técnica de evaporación en vacío, en sus diversas configuraciones y variantes, utiliza análogamente al caso anterior, el principio de calentamiento del material hasta alcanzar una presión de vapor del mismo elevada. Los átomos sublimados, se transportan gracias a su energía térmica sin necesidad de gas de arrastre. Una vez llegan al sustrato, se condensan en función de la menor temperatura de éste (típicamente 200-250°C).

El proceso se realiza siempre en condiciones de alto vacío para evitar la contaminación de la película durante su crecimiento.

En el método más simple, conocido como método de dos temperaturas, el material en forma de polvo o de pequeños aglomerados,

se evapora a partir de una sola fuente (23) de material refractario, para evitar la reacción del mismo con el evaporante. A fin de evitar que éste salga en forma de aglomerados ("splattering"), que pueden originar inhomogeneidades en el depósito, la fuente evaporante se cubre con una madeja de hebras de cuarzo (2), o bien se utiliza una fuente totalmente cerrada, dotada de orificios muy pequeños en la parte superior.

El material así evaporado se disocia completamente en proporciones estequiométricas (24), de forma que la composición de la película resultante vendrá determinada por la temperatura del sustrato y por los coeficientes de permanencia de cada componente.

Debido a las diferentes presiones de vapor de cadmio y azufre, con este método se obtienen películas de composición estequiométrica sólo si la temperatura del sustrato es lo suficientemente elevada como para "limpiar" a éste de excesos de alguno de los componentes, principalmente de cadmio. Estas temperaturas son del orden de 300-350°C que al mismo tiempo conducen a velocidades de crecimiento sumamente reducidas.

Para evitar este problema, se utiliza el método de tres temperaturas, que consiste en añadir a la fuente de CdS una segunda del material más volátil (azufre) de forma que se pueden alcanzar composiciones estequiométricas a temperaturas más moderadas que en el caso anterior (200-250°C). Además la posibilidad de dopado es sencilla, sin más que añadir una tercera fuente con el dopante apropiado (generalmente indio).

Un esquema general de este dispositivo se ve en la Fig. 7 (25).

Con este método se obtienen películas delgadas que poseen excelentes propiedades electroópticas.

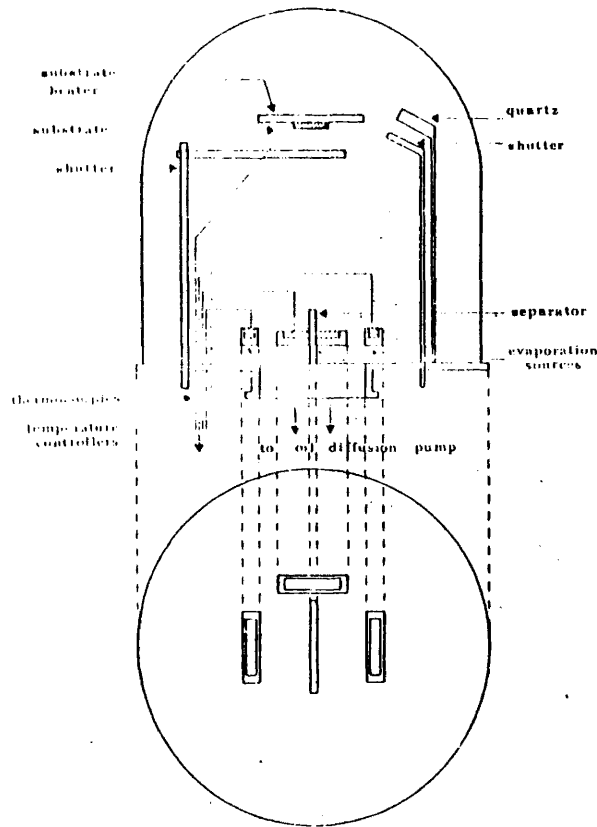


FIG. 7

Otras variantes del método de evaporación habitualmente utilizadas para el crecimiento de películas delgadas de CdS son las siguientes:

- i) Fuente evaporante coaxial isotérmica.

Es una simplificación del sistema general; consiste en colocar cada uno de los elementos por separado en una fuente doble

coaxial que se calienta a una misma temperatura mediante un calentador común (26) (Fig. 8).

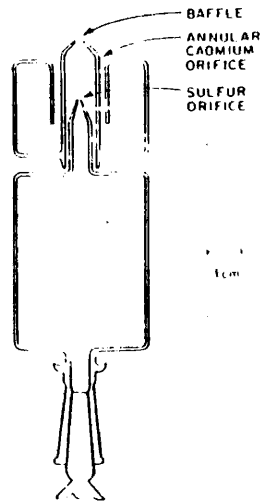


FIG. 8

El conjunto se coloca a una temperatura variable entre 340 y 375°C. Dado que las presiones de vapor de los constituyentes en esos margenes de temperatura oscilan entre .2 y .8 Torr para el cadmio y 100 y 250 Torr para el azufre, los flujos de cada elemento se igualan haciendo que las aperturas de cada fuente sean diferentes. Así mientras que la de cadmio es $.5 \text{ cm}^2$, la de azufre es $.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$.

Con este método se han crecido láminas delgadas de CdS con excelentes propiedades de transporte sobre sustratos amorfos y casi epitaxiales sobre sustratos cristalinos (26).

ii) Evaporación con técnica de pared caliente.

Este método (27), básicamente utiliza el mismo sistema de fuentes evaporantes que el método de tres temperaturas o incluso el sistema más sencillo de fuente única. El espacio de separación entre fuente y sustratos es confinado por una pared que se coloca a una temperatura suficientemente alta como para impedir la condensación de material en ella. De esta forma, los sustratos se pueden poner a temperaturas próximas a las del equilibrio termodinámico del proceso, favoreciendo así el crecimiento de estructuras con un grado de cristalinidad muy elevado (28).

Mediante este método se han obtenido tamaños de grano comprendidos entre 2 y 5 μm . sobre sustratos amorfos (28).

En general, con cualquiera de las variantes descritas, se obtienen los mejores resultados en lo que se refiere a cristalinidad, estructura, conductividad, etc. (29).

Todos ellos, sin embargo presentan el inconveniente de utilizar fuentes evaporantes puntuales, de forma que no son posibles aplicaciones donde se requieran grandes superficies homogéneas de material.

III.4. Pulverización Catódica

Aunque por la palabra pulverización ("sputtering") se entiende la erosión que sufre una superficie sólida cuando es bombardeada por iones de cierta energía, ésta se ha extendido y en la actualidad engloba tanto los fenómenos citados como en general todas las técnicas que lo emplean como fuente para la obtención de una película delgada de un determinado elemento o compuesto, así como para procesos de comido ("etching").

El principio básico de operación es el siguiente: en un recinto como el mostrado en la Fig. 9 se encuentran situados dos electrodos; un cátodo o blanco que es una placa metálica a la que hay adosada una pastilla, generalmente obtenida por prensado en caliente de sus constituyentes y un ánodo, conectado a tierra, que en general rodea y apantalla el lugar donde se colocan los sustratos.

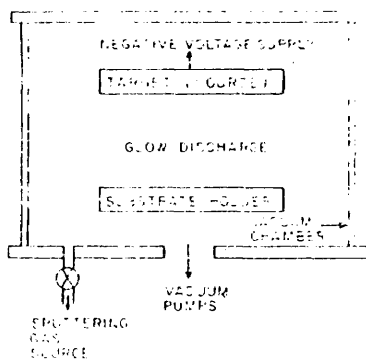


FIG. 9

El conjunto se bombea hasta una presión final del orden de 10^{-6} - 10^{-7} Torr. A continuación, a través de una fuga calibrada se introduce un flujo de gas noble (generalmente argón). Mediante el control de este flujo y de la velocidad de bombeo, se logra estabilizar la presión. El valor de ésta puede variar entre 10^{-2} y 10^{-1} Torr.

Al cátodo se le aplica entonces una tensión negativa elevada (varios KV), que provoca una ionización del gas noble, originándose una descarga luminosa en el espacio comprendido entre cátodo y ánodo que provoca por tanto la aparición de las diversas zonas que componen dichas descargas; en la zona próxima al cátodo una región de débil luminosidad, poblada principalmente por iones donde cae prácticamente toda la tensión aplicada (espacio oscuro de

Crookes); en el resto del espacio hasta el ánodo, una zona luminosa, donde existe equilibrio de cargas (zona negativa o zona de plasma).

Un ión que se encuentre en la zona de plasma, puede alcanzar la zona oscura por agitación térmica, siendo atraído por el campo eléctrico allí existente y adquiriendo energía del mismo para chocar con el cátodo, transfiriéndole su energía y originando el fenómeno de pulverización. Los átomos extraídos de esta forma son transportados, dando lugar a la formación de la película delgada sobre el sustrato.

El blanco también emite electrones que son repelidos por el campo del espacio oscuro e inyectados en la zona de plasma con una gran energía; allí pueden realizar choques elásticos con los átomos de argón (reteniendo su energía pero cambiando su dirección) o inelásticos dando lugar en este último caso a la formación de un ión de argón y otro electrón. Este proceso provoca el automantenimiento de la descarga.

Esta variante de pulverización, conocida como pulverización D.C. diodo, se caracteriza por necesitar presiones de gas elevadas (10 a 100 mTorr) y tensiones aplicadas a los cátodos también altas (1 - 5 KV) para producir una cantidad de electrones con energía suficiente como para automantener la descarga (30).

En consecuencia los recorridos libres medios del material son muy pequeños, de forma que el proceso de transporte hacia el sustrato está gobernado fundamentalmente por difusión. Veremos en el Capítulo II que esto puede tener importantes consecuencias sobre las propiedades físicas del material resultante.

Una posible forma de bajar la presión de trabajo para eliminar este problema, es introducir una fuente secundaria de electrones que se encargue de mantener la descarga. Esta variante

se conoce como pulverización "triodo" (Fig. 10).

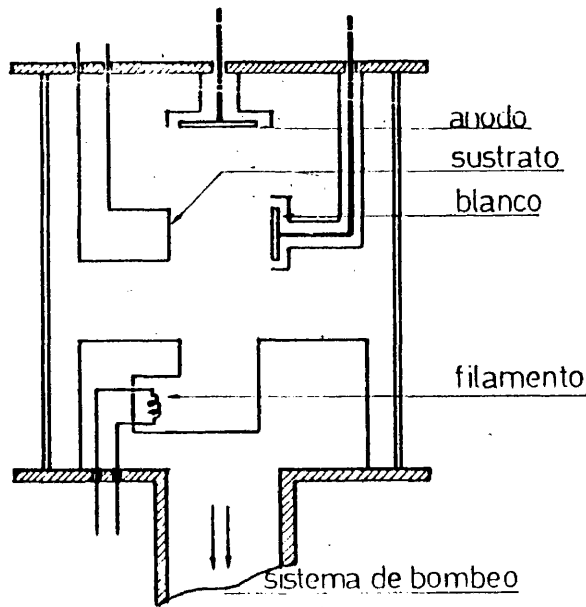


FIG. 10

En esta configuración, las presiones típicas de trabajo están en el margen 10^{-3} - 10^{-4} Torr (31). Con objeto de confinar la descarga, ésta se rodea de un campo magnético cuyas líneas de fuerza son perpendiculares al plano del cátodo y ánodo. Sin embargo, esta variante apenas se utiliza pues la fuente de electrones extra suele plantear problemas de contaminación en el depósito resultante (32).

De las múltiples variantes de sistemas de pulverización existentes las más utilizadas son las siguientes:

i) Pulverización de radio frecuencia.

La principal limitación que tienen los sistemas que utilizan tensión continua aplicada al cátodo, es la imposibilidad de obtener a partir de ellos películas delgadas de materiales aislantes, estando su uso restringido a conductores.

Al bombardear un cátodo determinado, en su superficie aparece una carga positiva debida al bombardeo de los iones. Esta carga, en el caso de blancos conductores, es recombinada por los electrones del propio blanco, pero no ocurre así en el caso de blancos aislantes, quedando por lo tanto una carga neta positiva sobre su superficie que repele la llegada de nuevos iones, impidiendo la pulverización.

Este problema puede solventarse aplicando un campo alterno al cátodo, de forma que éste sufrirá periódicamente un bombardeo de iones que provocarán la pulverización y uno de electrones que recombinarán el exceso de carga positiva acumulada. Para ello, se utilizan campos con frecuencia tal que únicamente son los electrones los que le siguen, quedando los iones inalterados por su presencia, por lo que sólo responden a valores medios de tensión continua.

Para explicar suficientemente este fenómeno, supongamos que bombardeamos un blanco aislante al que se aplica una tensión alterna cuya frecuencia se sitúa en el margen de los MHz.

Dada la mayor movilidad de los electrones respecto a los iones, durante el semiciclo positivo fluirá una gran corriente hacia el blanco debida a electrones, mientras que en el semiciclo negativo, el valor de ésta será muy pequeño al ser corriente de iones. Así, las características I-V de un plasma semejan a las de un diodo (33) (Fig. 11).

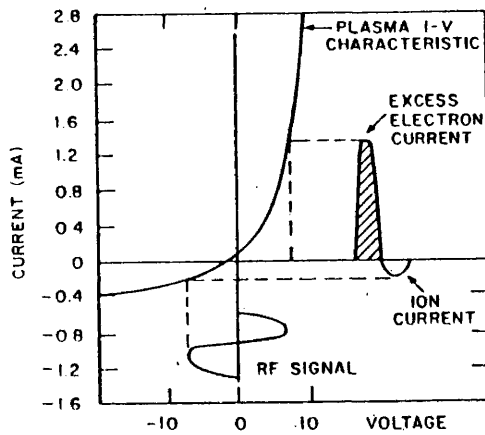


FIG. 11

Al final de cada ciclo, hacia la superficie del blanco fluirá por tanto un exceso de corriente negativa. Si el blanco es aislante, actúa como un condensador, de forma que impide el paso de esa corriente hacia el circuito exterior (cuando el blanco es metálico, el condensador se añade a dicho circuito), de forma que obliga al blanco a autopolarizarse a un valor de continua negativo tal que, en cada ciclo completo, la carga neta de electrones y de iones se igualan. La nueva situación se representa en la Fig. 12.

Dado que la movilidad de electrones es aproximadamente 10^5 veces la movilidad de los iones, el valor de autopolarización es prácticamente la mitad de la tensión pico a pico aplicada (33).

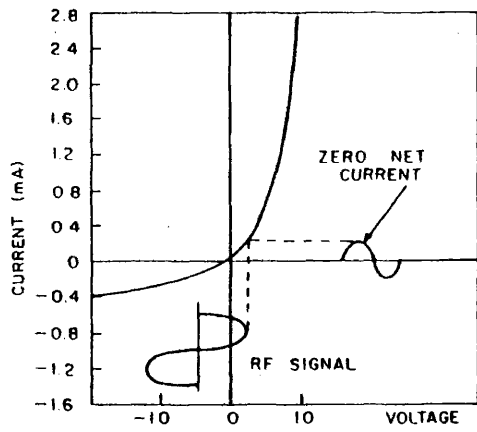


FIG. 12

En el estado estacionario, la tensión aplicada al blanco será por tanto de la forma (Fig. 13):

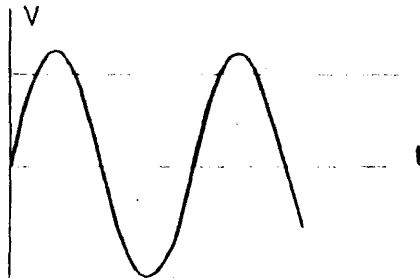


FIG. 13

Prácticamente durante todo el ciclo el blanco sufrirá un bombardeo de iones y durante una pequeña parte, uno de electrones que se encargará de recombinar el exceso de carga positiva acumulado en su superficie.

Suponiendo que la capacidad del blanco es 10 pF/cm^2 y que llega al mismo una corriente de 10 mA/cm^2 (31), durante el bombardeo de iones el blanco va perdiendo su autopolarización a una razón de:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{i}{C} = \frac{10^{-2}}{10^{-11}} = 10^9 \text{ v/sg.}$$

es decir se pierden 10^9 V. cada segundo. Puesto que sólo son aceptables, como máximo, una pérdida de unos 100 Volt. por ciclo, esto implica la necesidad de emplear frecuencias en el margen de los MHz.

Todos los fenómenos descritos pueden simularse utilizando un circuito eléctrico tal y como el propuesto por J.W. Coburn (34) (Fig. 14).

C_{pt} es la capacidad asociada a la zona oscura del blanco. C_{pg} y C_{pf} son las asociadas a dichas zonas para las superficies puestas a tierra y aisladas eléctricamente, respectivamente. Los diodos conectados en paralelo con cada condensador indican el carácter rectificante que tiene el plasma, tal y como ya se ha indicado anteriormente.

Existe otra característica de las descargas de radio frecuencia y es la posibilidad de poder utilizar presiones y tensiones inferiores a las habituales en D.C. sin necesidad de usar una fuente secundaria de electrones.

Esto es así pues el mecanismo de automantenimiento de la descarga se debe ahora a otro fenómeno distinto al del caso D.C. En efecto, los electrones al seguir las oscilaciones del campo pueden chocar con algún átomo de argon, perdiendo su fase de forma que la velocidad neta al cabo de un ciclo es distinta de ce ro, tomando por tanto una energía del campo que puede ser suficiente como para ionizar a otro átomo de argon en un choque posterior con éste.

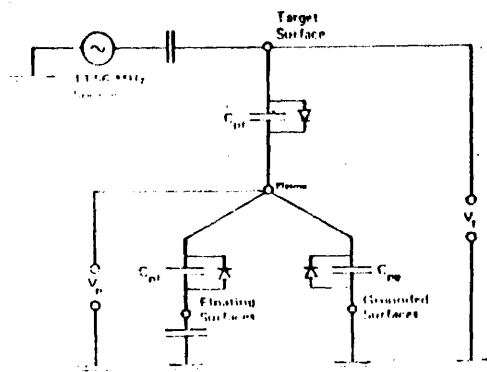


FIG. 14

ii) Pulverización Magnetron.

Todos los sistemas de pulverización magnetron (33), de los que se muestra un ejemplo de configuración en la Fig. 15, son básicamente sistemas diodo que utilizan un campo magnético para confinar los electrones de la descarga en las zonas próximas al blanco, incrementándose por tanto la probabilidad de ionización y como consecuencia la velocidad de extracción del blanco. Al mismo tiempo, con el confinamiento de estos electrones, se elimina el

bombardeo del sustrato por éstos, disminuyendo el posible daño que puedan introducir.

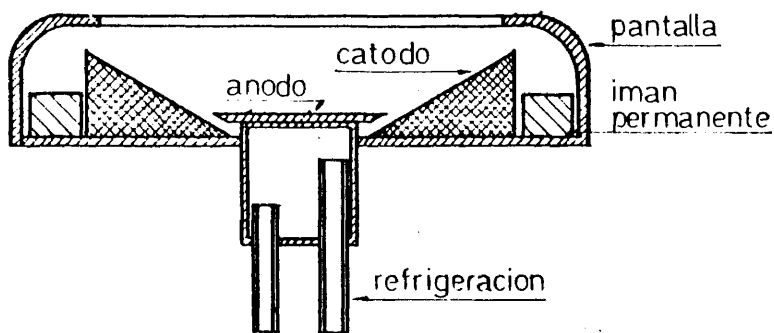


FIG. 15

Presentan el inconveniente de que la erosión del blanco se hace de una forma muy inhomogénea, cambiando las condiciones de la descarga en el transcurso del tiempo.

iii) Pulverización por haz de iones.

En estos sistemas, la fuente de iones está separada de la cámara que contiene al blanco y al sustrato. Así, éstos son acelerados mediante un cañón hacia el blanco, que se encuentra en una zona de vacío muy elevado (10^{-8} - 10^{-9} Torr), pudiendo obtenerse por tanto películas delgadas por un alto grado de pureza. El sistema, sin embargo es poco apropiado para la obtención de películas delgadas dado el alto costo de las tecnologías implicadas en el mismo.

En cualquiera de las variantes de pulverización y dependiendo de la naturaleza del gas de la descarga, éstas son de dos tipos:

- Pulverización física.

Es la habitualmente utilizada, en ella el gas de la carga sólo sirve para extraer el material del blanco, sin reaccionar para nada con él.

- Pulverización química o reactiva.

El gas de la descarga es una mezcla de gas inerte y de un componente reactivo. De esta forma, mientras que el gas noble se encarga de realizar la extracción del material parte de éste reacciona con el gas no inerte, así es posible obtener depósitos con buen control sobre la estequiometría de los mismos. Mediante esta técnica se han crecido óxidos, sulfuros, etc. de diversos metales (35).

La técnica de pulverización presenta las siguientes ventajas y peculiaridades:

Adhesión y epitaxia.

El proceso de crecimiento en pulverización es más energético que en cualquiera otra técnica de obtención de películas delgadas. Esto hace que las partículas pulverizadas produzcan un proceso de "implantación" en las primeras capas atómicas del sustrato, mejorando notablemente su adherencia respecto de los otros métodos de crecimiento.

Si además se utiliza un sustrato adecuado, puede lograrse un crecimiento epitaxial a temperaturas inferiores a las necesarias en las otras técnicas, debido al aporte energético al sus-

trato que tiene lugar en el propio proceso de crecimiento (36).

Uniformidad.

La uniformidad del depósito es fácilmente controlable ya que los blancos pueden realizarse con unas dimensiones apropiadas. Esto contrasta fuertemente con el caso de evaporación, donde las fuentes evaporantes son puntuales.

Estequiometría de películas compuestas.

El proceso de pulverización es esencialmente una erosión del cátodo átomo por átomo (31). De esta forma si un blanco está formado por dos elementos con diferentes rendimientos de extracción, (átomos extraídos por ión incidente) transcurrido un cierto tiempo, la capa superficial se habrá vaciado del elemento de alto rendimiento, quedando enriquecida por el de bajo. El subsecuente proceso de extracción se realizará ahora sobre una capa enriquecida por el material de bajo rendimiento, de forma que al cabo de un cierto tiempo la extracción del material del blanco y su posterior depósito se hará en una proporción similar a la del blanco (37). Así, los cambios de composición vendrán gobernados fundamentalmente por los procesos que tiene el lugar en el sustrato, siendo éstos fácilmente controlables.

En la Fig. 16 se da una visión esquemática de los procesos que tienen lugar durante el período de transición.

Mediante el empleo de la técnica de pulverización de radio frecuencia, tanto en su variante de pulverización con un gas reactivo (38) como con un gas noble (39), se han obtenido películas delgadas de CdS con unas características tanto eléctricas como de cristalinidad muy similares a las obtenidas con otros procesos de producción.

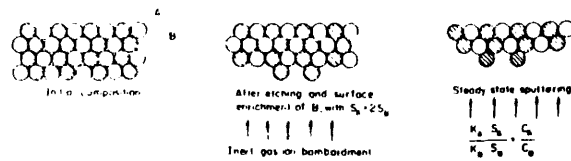


FIG. 16

IV. APLICACIONES DEL CdS

Las aplicaciones del CdS son múltiples, estando casi todas ellas centradas en el aprovechamiento de sus propiedades electroópticas. Veremos principalmente sus potencialidades como convertidor fotovoltaico de energía ya que éste es nuestro principal interés, aunque también analizaremos otras posibilidades existentes.

IV.1. Transistores de Efecto Campo en Película Delgada.

El transistor de efecto campo utiliza la variación que experimenta la conductividad de un semiconductor cuando éste se somete a un campo externo para obtener el efecto de amplificación de una señal. Debido a los espesores de semiconductor necesarios para provocar dicho efecto de modulación, parece lógica la utilización de tecnologías de película delgada de cara a su obtención.

El tipo de semiconductor a utilizar deberá ser tal que no presente dificultades en su obtención en forma de película delgada y con posibilidades de mejorar fácilmente sus características cristalinas mediante algún tratamiento térmico posterior a la de-

posición. De esta forma, se eliminan o minimizan las acciones de los defectos generados durante el crecimiento. Esto ha llevado a utilizar el CdS como capa semiconductor sobre la que provocar los apropiados cambios en su conductividad mediante el proceso descrito. Esto se debe a la facilidad de obtención del material en estructura de película delgada.

El dispositivo habitualmente utilizado es (40) (Fig. 17):

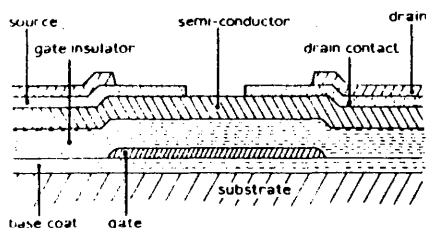


FIG. 17

Sin embargo la tecnología de silicio monocristalino ha desplazado hoy día a estos dispositivos, a pesar de seguir planteando interesantes potencialidades.

IV.2. Dispositivos Fotoconductores.

Los dispositivos que utilizan materiales fotoconductores aprovechan la propiedad de los mismos de incrementar su conductividad de acuerdo a la cantidad de radiación incidente en él.

Esta propiedad se aprovecha midiendo el cambio de corriente experimentado por el fotoconductor al que previamente se ha aplicado un determinado campo eléctrico. En este sentido, es requisito indispensable que la relación de corriente en ilumina-

ción a la de oscuridad sea lo mayor posible, a fin de poderla distinguir de dicho valor que puede considerarse como un nivel de ruido.

Así pues, es preciso tanto una conductividad en la oscuridad muy baja ($\sigma < 10^{-10} \Omega\text{cm}^{-1}$), como un cociente de conductividades de iluminación a oscuridad lo más elevado posible.

Los portadores, una vez generados ópticamente, contribuirán a la corriente hasta que se recombinen. Por tanto, se requiere un tiempo de vida elevado para tener un buen nivel de corriente fotogenerada (41).

El CdS en estructura de película delgada y obtenido bajo condiciones de producción apropiada, presenta un excelente cociente de conductividades, pudiendo mejorarse aún más éste con adecuados tratamientos post-deposición.

Se han obtenido (38) valores de este cociente de 10^5 para láminas producidas por pulverización R.F. de un blanco de CdS en atmósfera mixta de Ar y H_2S . El tiempo de respuesta se sitúa en torno a los milisegundos.

Mediante idéntica técnica y con tratamientos térmicos posteriores a la producción (42), se ha logrado un cociente de conductividades de 10^8 la respuesta espectral del fotoconductor se sitúa en 505 nm., próximo a la posición del "gap" de energía prohibido. En la Tabla V se da un resumen de los resultados en función de la temperatura de recocido y del porcentaje de H_2S presente en el gas de la descarga.

Se pueden obtener aún mayores relaciones ilum.-osc. empleando contactos de oro sobre el CdS. Este es un contacto rectificante bajo condiciones de oscuridad, limitando la corriente exterior por debajo del nivel ohmico, pero en iluminación el nivel

de Fermi se modifica, de forma que el contacto pasa a ser ohmico permitiendo el paso de toda la corriente al circuito exterior (43).

% H ₂ S	T _{recocido} = 400°C		T _{recocido} = 550°C	
	ρ _{osc.}	ρ _{il.}	ρ _{osc.}	ρ _{il.}
0	5x10 ⁸	2x10 ⁴	2x10 ¹⁰	1,5x10 ³
8	4x10 ⁹	3x10 ⁷	4x10 ⁹	50

TABLA V

IV.3. Células Solares

Esta aplicación es sin duda la más estudiada desde que en 1954, Reynolds (4) describiera por primera vez el efecto fotovoltaico en cristales de CdS.

En este sentido el CdS es junto con el silicio, el material que mayor volumen de publicaciones ha suscitado, encaminadas bien hacia la consecución del dispositivo, bien hacia la evaluación del mismo una vez obtenido.

La viabilidad del CdS como conversor fotovoltaico de energía proviene del hecho de tener situado su "gap" prohibido en el punto de mayor emisión de potencia luminosa del Sol (Fig. 18).

Esta particularidad no se traduce, como en el caso de otros semiconductores (Si, CdTe, GaAs, etc.) en la obtención de dispositivos de homounión, pues aparte de la dificultad de obtener CdS tipo p, el valor tan elevado del "gap" lo hace transparente a la radiación infrarroja y a casi toda la visible, de forma que el número de pares electrón-hueco generados por radiación lu-

minosa, es insuficiente para obtener rendimientos de conversión elevados. J.J. Loferski (45), establece que el máximo valor alcanzable para este material es inferior al 20% en contraste con otros materiales con rendimientos teóricos mucho más elevados. En la Fig. 19 se presentan a efectos comparativos los rendimientos teóricos máximos para diversos materiales (46).

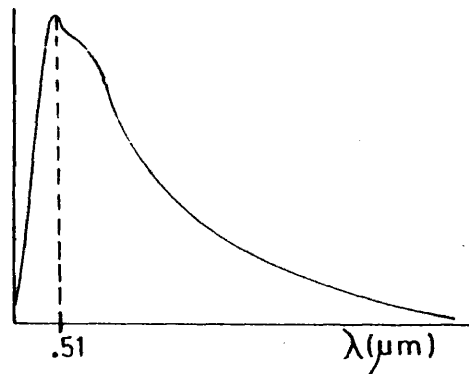


FIG. 18

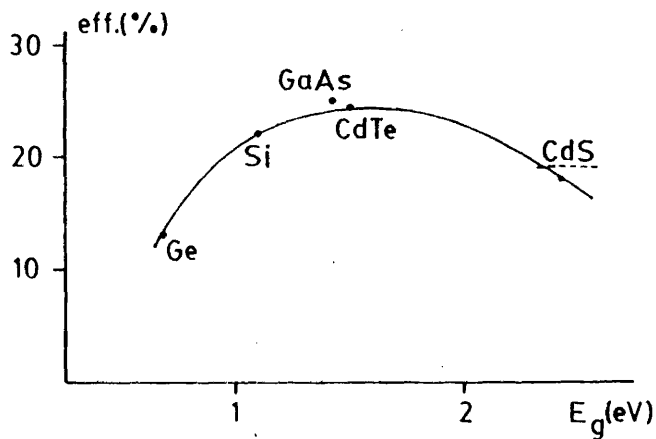


FIG. 19

Sin embargo, el hecho de ser transparente a casi toda la radiación solar lo capacita para ser acoplado con otros semiconductores de "gap" mas estrecho y que tienen por tanto posibilidades de generar mayor número de portadores que el CdS. Este último en estos casos hará esencialmente de ventana para la radiación solar, no siendo activo en el dispositivo. Esto a su vez le obliga a cumplir las condiciones exigibles a un material de estas características tales como buena transparencia para energías luminosas inferiores a las del "gap", baja resistividad para disminuir las pérdidas internas, etc.

De esta forma si el material "activo" de la heterounión presenta buenos parámetros de acoplo con el CdS (parámetros de red similares, coeficientes de expansión térmica próximos, etc.) serán posibles rendimientos de conversión superiores a los alcanzables con dispositivos de homounión.

Como datos representativos, presentamos en la Tabla VI un resumen de algunos de los dispositivos estudiados en los últimos años que utilizan el CdS como material ventana.

En dos estructuras que utilizan un sustrato cristalino (CdS/InP y CdS/CuInSe₂) se han obtenido rendimientos similares e incluso superiores a los mejores dispositivos de homounión de silicio. En estructura de película delgada, de costo notablemente inferior a los monocristales de silicio, se está próximo a un rendimiento de conversión del 10%, utilizando un proceso de producción semiindustrial (54), lo que pone de manifiesto las excelentes expectativas de utilización a gran escala de dispositivos fotovoltaicos de bajo costo, para aplicaciones terrestres.

Muy recientemente (55), se ha obtenido una célula solar del tipo CdS/Cu₂S mediante la técnica de pulverización de radio frecuencia con un rendimiento de conversión del 4%, lo que muestra las posibilidades de esta tecnología para la obtención de células

solares de rendimiento adecuado con la ventaja inherente a esta tecnología de su gran facilidad de industrialización.

Dispositivo	Estructura (*)	Rendimiento (%)	Obtención CdS	Referencias
CdS/InP	p.d./m.c.	14	evap.	(47)
CdS/InP	p.d./p.d.	5,7	evap.	(48)
CdS/CdTe	p.d./m.c.	8	evap.	(49)
CdS/CdTe	p.d./p.d.	6,3	sinter.	(50)
CdS/CuInSe ₂	p.d./m.c.	12	evap.	(51)
CdS/CuInSe ₂	p.d./p.d.	6,6	evap.	(52)
CdS/Si	p.d./m.c.	9,5	evap.	(53)
CdS/Cu ₂ S	p.d./p.d.	>9	evap.	(54)
CdS/Cu ₂ S	p.d./p.d.	4	pulv. R.F.	(55)

TABLA IV

(*) p.d. = película delgada; m.c. = monocristal.

CAPITULO II

CARACTERIZACION DEL PROCESO DE PRODUCCION

En este capítulo, se estudiará el proceso de pulverización de radio frecuencia.

Iniciaremos el estudio con una revisión en profundidad de todos los factores que afectan o pueden afectar al depósito resultante.

A continuación, se describe el sistema de producción utilizado para la obtención de láminas delgadas de CdS, así como la secuencia seguida en la producción de las mismas.

Por último, se hace una descripción detallada de la influencia que tienen las variables de producción analizadas sobre la velocidad de crecimiento y la uniformidad del depósito resultante de cara a efectuar una valoración rigurosa del método de producción.

I. REVISION DE LA FENOMENOLOGIA DE LA PULVERIZACION

La pulverización catódica y en particular la de radiofrecuencia es, como hemos visto, una técnica de obtención de películas delgadas, que ha visto incrementado su estudio de forma espectacular durante los últimos 20 o 30 años, debido a las grandes posibilidades que ofrece de obtener una película delgada de cualquier tipo de sólido conocido. Un examen de la bibliografía sobre el tema, muestra que casi todos los elementos sólidos de la tabla periódica han sido obtenidos alguna vez de película delgada mediante el empleo de esta técnica. Cuando se trata de compuestos, el número se incrementa en proporción asombrosa. El análisis detallado de esta literatura revela al mismo tiempo, que las propiedades de un elemento o compuesto dado pueden diferir notablemente de las del material de partida debido a la gran cantidad de factores que intervienen en su proceso de obtención. Por esta causa, iniciaremos la exposición de nuestros resultados con un estudio amplio de los distintos procesos que tienen lugar en la pulverización catódica. Estos, básicamente pueden dividirse en 3:

- Bombardeo del blanco y extracción de partículas del mismo.
- Transporte a través del gas de la descarga.
- Condensación en el sustrato.

Veremos en detalle cada uno de estos procesos y la influencia que tienen sobre las propiedades del material obtenido.

I.1. Bombardeo y Extracción del Blanco

Tal y como se vió en el capítulo primero, la tensión que se aplica entre cátodo y ánodo se distribuye en el espacio que separa a ambos de tal forma que casi toda cae en una zona próxima al

blanco (espacio oscuro de Crookes). El espesor de esta zona es función de la presión del gas y de la corriente que llega al blanco y se puede fijar mediante la relación empírica (56)

$$L = \frac{A}{P} + \frac{B}{\sqrt{j}}$$

donde A y B son constantes que dependen del blanco, del gas y de la geometría del sistema. El resto del espacio hasta el ánodo está ocupado por un plasma que es eléctricamente neutro y conductor y por lo tanto en su seno apenas hay campo eléctrico.

Cuando un ión que se encuentra en la zona del plasma llega por agitación térmica al borde de la zona oscura, se verá atraído por el campo eléctrico allí existente hacia el blanco. Como normalmente el recorrido libre medio de los iones es inferior al ancho de la zona oscura, éstos sufrirán choques con las moléculas del gas no ionizado en su tránsito hacia el blanco, de forma que la mayoría lo alcanzarán con una energía inferior a la máxima que puede suministrarles el campo eléctrico. En la Fig. 1 se ve la distribución de iones que llegan al cátodo normalizada en energías (57).

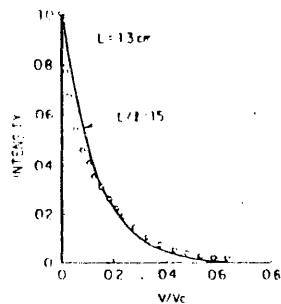


FIG. 1

Típicamente, sólo el 1% de los iones alcanzan el blanco con una energía próxima a la caída de tensión del mismo, mientras que un 50% lo hace con $0,1 V_T$ (32), siendo V_T dicha tensión.

Una vez que el ión llega al blanco, choca con algún átomo de sus primeras capas atómicas transfiriendole su energía de forma que se pone en movimiento originando colisiones en cascada, hasta que alguno de ellos sale fuera del blanco. La eficiencia de este proceso, es decir el número de átomos que abandona del blanco por cada ión de Argon incidente es función de muchos parámetros tales como la energía del ión incidente, la masa atómica del mismo, la naturaleza del blanco (elemento, compuesto), la agrupación de los átomos en el blanco (cristalino, amorfo) etc. y ha sido estudiado y cuantificado en detalle entre otros por P. Sigmund (58).

El espectro energético de los átomos extraídos del blanco es esencialmente independiente de la energía de los iones incidentes y del tipo de blanco. Figs. 2 y 3

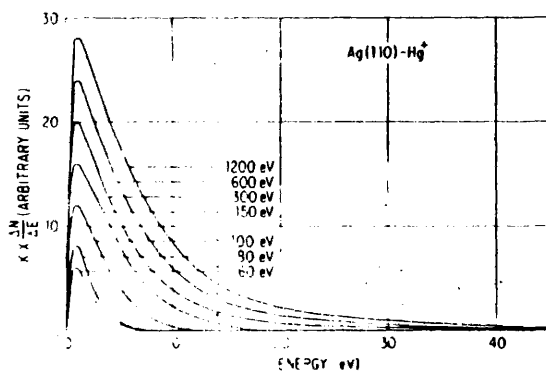


FIG. 2

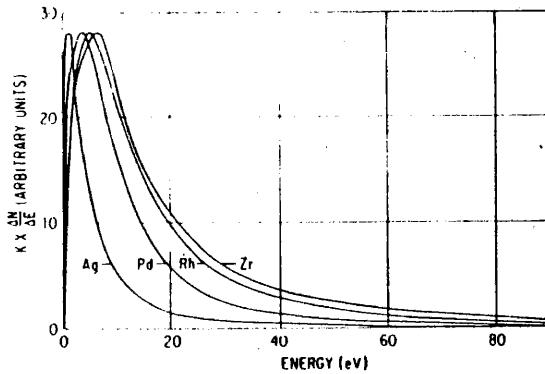


FIG. 3

La gran mayoría del material extraído lo hace con una energía situada entre 5 y 10 eV. Estos valores de energía de salida contrastan fuertemente con los de evaporación, situados en decenas de MeV.

Además de átomos, el blanco emite otras especies diversas. En la Fig. 4 se da un esquema de las posibilidades existentes.

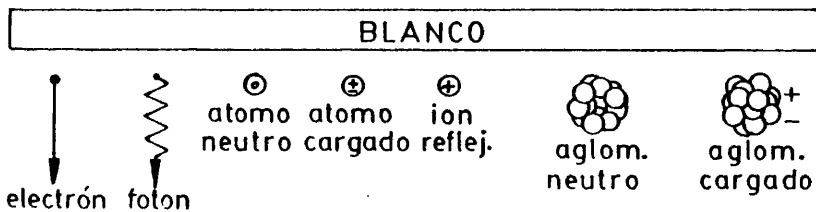


FIG. 4

No todos estos tipos de partículas están presentes en iguales proporciones. Así por ejemplo, los átomos extraídos que lo hacen con carga positiva solo son el $10^{-3}\%$ del total (59). Los aglo

merados, que en el caso de blancos compuestos serán fundamentalmente moléculas o agrupaciones de moléculas del mismo, igualmente son poco probables.

De gran importancia, por el efecto que tienen sobre el crecimiento, son los electrones secundarios emitidos por el blanco. Estos adquieren energía del campo eléctrico y puesto que sus recorridos libres medios en las presiones de trabajo utilizadas son superiores o del orden de la distancia blanco-sustrato, llegan al mismo con toda su energía liberándola allí en forma de calor. En la Tabla I se presenta el valor del recorrido libre medio de éstos (56) para las presiones de trabajo empleadas en esta memoria.

p (mTorr)	λ (cm)
2	23
5	9
10	5
20	3
30	2

TABLA I

Otros tipos de procesos que ocurren durante el bombardeo y extracción del blanco, son los siguientes:

- i) Absorción y desorción de gases por el blanco.

La exposición al ambiente al que están sometidos inevitablemente todos los blancos y el bombardeo de los mismos por gases contaminados por impurezas residuales tales como O_2 , H_2 , HO^- , etc. dan lugar a la acumulación de éstas en las primeras capas del blanco pudiendo cambiar la composición de las mismas. Resulta por tanto necesario realizar una limpieza iónica para eliminar dichas

capas, previamente a cada ciclo de pulverización.

ii) Calentamiento del blanco.

El proceso de pulverización, desde un punto de vista energético, es muy ineficiente. En la Fig. 5 se presenta el rendimiento de pulverización para un blanco de Tántalo en función de la energía de los iones incidentes (32).

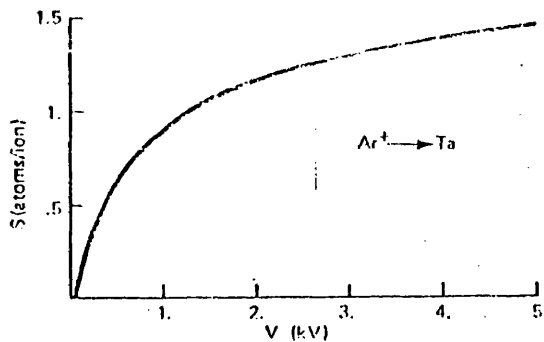


FIG. 5

De él se deduce que un ión de Argon con 1000 eV de energía, solo arranca un átomo de Tántalo cuya energía, como hemos visto, estará comprendida entre 5 y 10 eV. Es decir, el 99% de la energía incidente en el blanco se disipará en éste en forma de calor. Este calor puede ser lo suficientemente elevado como para provocar la sublimación de alguna especie volátil en el caso de blancos compuestos de elementos con diferentes puntos de fusión, pudiendo alterar la composición de sus primeras capas y por lo tanto del material extraído.

I.2. Transporte en el Seno del Gas

El transporte desde el blanco hasta el sustrato, del material extraído, depende fundamentalmente de tres factores: energía inicial con la que éste sale del blanco, presión del gas de la descarga que determinará el número de colisiones que sufre en su vuelo hacia el sustrato y la distancia blanco-sustrato.

Tal y como hemos visto, la energía inicial estará comprendida entre 5 y 10 eV para la gran mayoría de los átomos extraídos. Una vez en vuelo hacia el sustrato, éstos chocan con el gas de la descarga y dependiendo de las relaciones de masas entre ambos y de la energía inicial del átomo extraído perderán parte de su energía y serán desviados en cierta medida de su trayectoria en cada colisión.

Dependiendo de la energía perdida en cada choque y del número de choques realizados, el material puede llegar al sustrato reteniendo parte de su energía inicial o por el contrario, totalmente termalizado es decir, en equilibrio térmico con el gas de la descarga.

El cálculo del recorrido libre medio se puede realizar a partir de un modelo de colisiones elásticas (60). De acuerdo con él, el recorrido libre medio de una partícula de masa M_s en el seno de un gas M_g es:

$$\lambda^{-1} = 6,25 \times 10^{12} p \frac{(\sigma_s + \sigma_g)^2}{4} \left(1 + \frac{M_s}{M_g}\right)^{1/2}$$

donde p es la presión del gas en Torr y σ_s y σ_g son respectivamente los diámetros atómicos del átomo extraído y del gas de la descarga, respectivamente.

Puesto que en un choque, la partícula no pierde más que una fracción de su energía inicial, serán necesarios un número n

de choques hasta que se termalice totalmente. Una vez alcanzada dicha termalización habrá recorrido una distancia D dada por:

$$D = \frac{1}{2} n \lambda (1 + \cos \langle \theta \rangle)$$

donde $\langle \theta \rangle$ es el ángulo medio que se desvía de su dirección original en cada choque. Aplicando este modelo a los átomos de S y Cd que salen del blanco con diversas energías, las distancias de termalización que se obtienen las recogemos en la Fig. 6

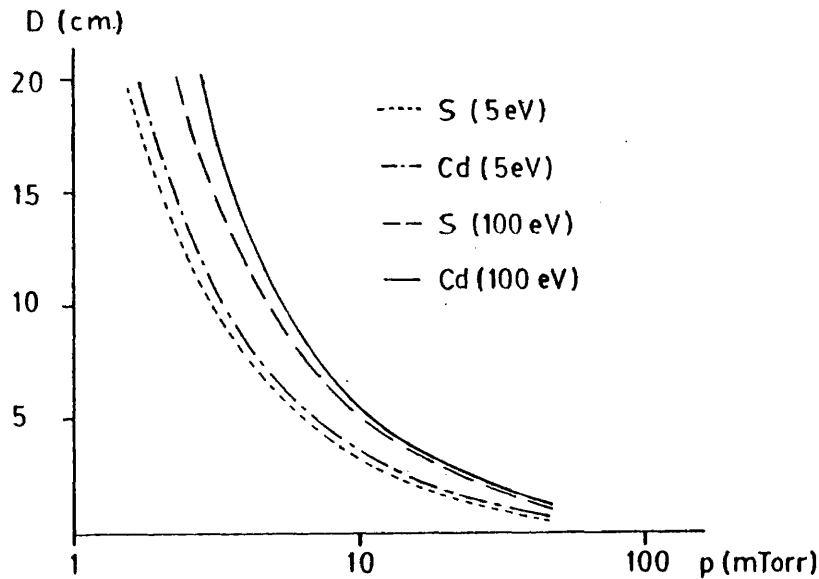


FIG. 6

Como la distancia blanco-sustrato de nuestro sistema es 5 cm, para presiones superiores a 6-8 mTorr, ambas partículas llegarán al sustrato totalmente termalizadas, de forma casi independiente respecto de su energía de salida.

I.3. Condensación en el Sustrato

El material del blanco, una vez extraído el mismo y transportado a través del gas, llega al sustrato y origina el crecimiento de la película delgada. Esto se realiza de acuerdo a los siguientes pasos o estadios de crecimiento (61):

i) Nucleación.

Las partículas provenientes del blanco chocan con el sustrato, perdiendo parte de su energía para alcanzar el equilibrio con la del propio sustrato que vendrá dada por la temperatura a la que este se encuentre.

En general no se da un proceso de acomodación total, de forma que la partícula retiene parte de su energía junto con la térmica que le comunica el sustrato, posibilitando su movimiento sobre la superficie e incluso su propia reevaporación. Este proceso continúa hasta que se encuentra con otra partícula, fundiéndose en ese instante en una nueva y haciendo menos probable el proceso de migración. De forma similar se van formando tripletes, cuartetos, etc. de átomos formándose islas de los mismos que originan el proceso de nucleación.

ii) Coalescencia.

Las islas continúan creciendo de forma individual hasta que llegan a hacerse de un tamaño suficientemente grande como para que se toquen entre sí. En ese momento dos islas adyacentes originan una nueva, dando lugar a la etapa de coalescencia.

iii) Película continua.

Conforme avanza la coalescencia, las zonas que se quedan al descubierto por causa de ese proceso se van llenando mediante nucleación secundaria. Estos nuevos núcleos van rellenando los

canales que aún quedan vacíos hasta que desaparecen y la película se hace continua.

Todo el material que se deposita a continuación lo hace repitiendo la estructura de las primeras capas, de ahí la gran importancia de su crecimiento.

A la vista del proceso de crecimiento, hay una serie de factores que influyen de manera notable sobre el mismo y que básicamente son los siguientes:

- Velocidad de crecimiento.
- Temperatura del sustrato.
- Bombardeo del sustrato.

Aunque realmente no pueden considerarse procesos estrictamente independientes, vamos a analizar cada uno de ellos por separado.

A) Velocidad de crecimiento.

En general velocidades de crecimiento elevadas conllevan un mayor desorden estructural que el que se obtiene con bajas velocidades (62). Esto aunque no resulta obvio puede justificarse a partir del conocimiento previo que ya tenemos del proceso de crecimiento.

Un átomo que llega a la superficie, aunque después de chocar con ésta retenga una energía suficiente como para poder migrar a través de ella, puede quedar "sepultado" por la llegada rápida de otros átomos, impidiendo su movimiento. Esto trae como consecuencia que los átomos que llegan al sustrato no tienen tiempo de nuclear y crecer de una forma ordenada, originándose por tanto estructuras defectuosas (63). Por el contrario, se darán los efectos opuestos cuando la llegada del material se haga de una forma

lo suficientemente lenta como para que pueda tener lugar un crecimiento ordenado.

Sin embargo hay un posible efecto beneficioso de una velocidad de crecimiento elevada. Cuanto mayor es la velocidad de llegada del material del blanco, menor es la incorporación de impurezas provenientes de la atmósfera de la descarga a la película. La fracción de impurezas i atrapada por una película es (31):

$$f_i = \frac{\alpha_i N_i}{\alpha_i N_i + R}$$

donde α_i es el coeficiente de permanencia de la impureza i , N_i es el flujo de átomos de la especie i que bombardea el sustrato en la unidad de tiempo y R es la velocidad de crecimiento.

En suma, se debe alcanzar algún compromiso respecto al valor de este parámetro para obtener resultados óptimos.

B) Temperatura del sustrato.

La primera y evidente consecuencia que tienen una temperatura de sustratos elevada, es comunicar mayor movilidad a los átomos que llegan, facilitando la migración y por tanto la nucleación ordenada. De ahí se infiere que la perfección estructural es mayor a la mayor temperatura de crecimiento (64). Bajo determinadas condiciones de temperatura de sustrato, tipo de sustrato, etc. se puede llegar a alcanzar de hecho un crecimiento epitaxial (36). Además la temperatura de sustrato elevada facilita la reevaporación de impurezas absorbidas débilmente por el mismo, al aumentar su agitación térmica.

En el caso del compuesto, sin embargo y en especial cuando los elementos que los constituyen tienen muy diferentes puntos de fusión, pueden provocarse alteraciones estequiométricas, obteniéndose una composición que difiere notablemente de la del mate-

rial de partida.

C) Bombardeo del sustrato.

Son dos los tipos de partículas que bombardean el sustrato: iones de Argon y electrones. Ambos pueden afectar de forma notable al crecimiento.

- Iones de Argon.

Es común que en pulverización de radiofrecuencia, el portasustratos esté flotante, es decir aislado de tierra. Esto trae como consecuencia que los electrones secundarios emitidos por el blanco, al llegar al sustrato no pueden recombinarse, dejando cargado negativamente a éste. De esta forma, en las proximidades del sustrato se origina una pequeña zona oscura análoga a la del cátodo, pero donde la caída de tensión es mucho más débil. Un ión de Argon que se encuentre en el borde de esta zona y penetre en ella, se verá atraído hacia el sustrato y lo bombardeará. El efecto de ese bombardeo puede ser diverso, dependiendo de la magnitud de la energía de esos iones. Si no es muy elevada, el bombardeo puede provocar una repulverización selectiva de impurezas débilmente atrapadas en el sustrato. En consecuencia la posibilidad de mejorar la reproducibilidad de las propiedades físicas del material obtenido se ve incrementada.

Cuando la energía del ión incidente es muy fuerte, el daño estructural e incluso la implantación de Argon que sufre la película puede ser muy elevada. Además, en el caso de compuestos se pueden provocar repulverización de alguno de los elementos integrantes del mismo y como consecuencia, desviaciones estequiométricas.

- Electrones.

Como ya hemos indicado, los electrones secundarios emi-

tidos por el blanco adquieren energías en el espacio oscuro adyacente y gracias a sus recorridos libres medios tan elevados, llegan al sustrato reteniéndola casi toda y liberándola allí en forma de calor. Por esta causa, generalmente las temperaturas de crecimiento necesarias para alcanzar una buena cristalinidad son inferiores en pulverización que en otras técnicas de producción diferentes (31).

II. PRODUCCION DE UNA LAMINA DELGADA DE CdS

II.1. Sustratos

Se utilizan dos tipos de sustratos como soporte de la película delgada:

- Vidrio "cubre" de microscópio de tamaño 20x20x0,1 mm.
- Vidrio "porta" de microscópio, cortados a diversos tamaños según la aplicación a la que se destinen.

A la vista del tipo de sustrato utilizado, no cabe posibilidad de epitaxia entre éste y la lámina ya que dicho sustrato es amorfo.

Todos los sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza y desengrasado antes de introducirlos en el sistema de pulverización. Este consistió en someterlos a un proceso de ultrasonidos en un baño de alcohol isopropílico y secado posterior en chorro de nitrógeno.

Los sustratos prelimpiados se introducen en el sistema de pulverización R.F. que a continuación se describe.

II.2. Sistema de Pulverización R.F.

Se dispone de un sistema comercial G.C.A. Vacuum Industries, formado por una unidad de vacío S.1300-617-2400 M y una unidad de radiofrecuencia S.2200-M2305.

i) Sistema de vacío (Fig. 7). Está constituido por un conjunto de rotatoria y difusora de 6" de diámetro con baffle refrigerado por agua, que evacúan una campana de acero de $.06 \text{ m}^3$.

El vacío último conseguido ha sido, en condiciones de extrema limpieza de 2×10^{-7} Torr aunque en la mayoría de los ciclos de pulverización estuvo comprendido entre 5 y 8×10^{-7} Torr.

La medida de presión se realiza con distintos dispositivos, según sea su valor, como a continuación se detalla:

- De presión atmosférica hasta 10 mTorr se utiliza un sistema de termopar en el que existen 2 unidades: uno en la campana y otro en la línea de apoyo entre rotatoria y difusor.

- De 100 mTorr a 1 mTorr se dispone de un medidor Pirani, situado en la campana.

- Desde 1 mTorr hasta el vacío último se usa un vacuómetro de ionización tipo triodo, que permite hacer lecturas hasta una presión de 10^{-8} Torr.

En la parte superior de la campana están previstas dos entradas de gas, calibradas cada una de ellas mediante tornillos micrométricos de precisión. Una de las entradas se utiliza para controlar el flujo de gas de pulverización, mientras que la otra se prevé para el caso en que se quiere introducir un gas dopante. Ambos tienen una válvula en paralelo con la fuga calibrada a fin de proveer un llenado rápido si fuera necesario.

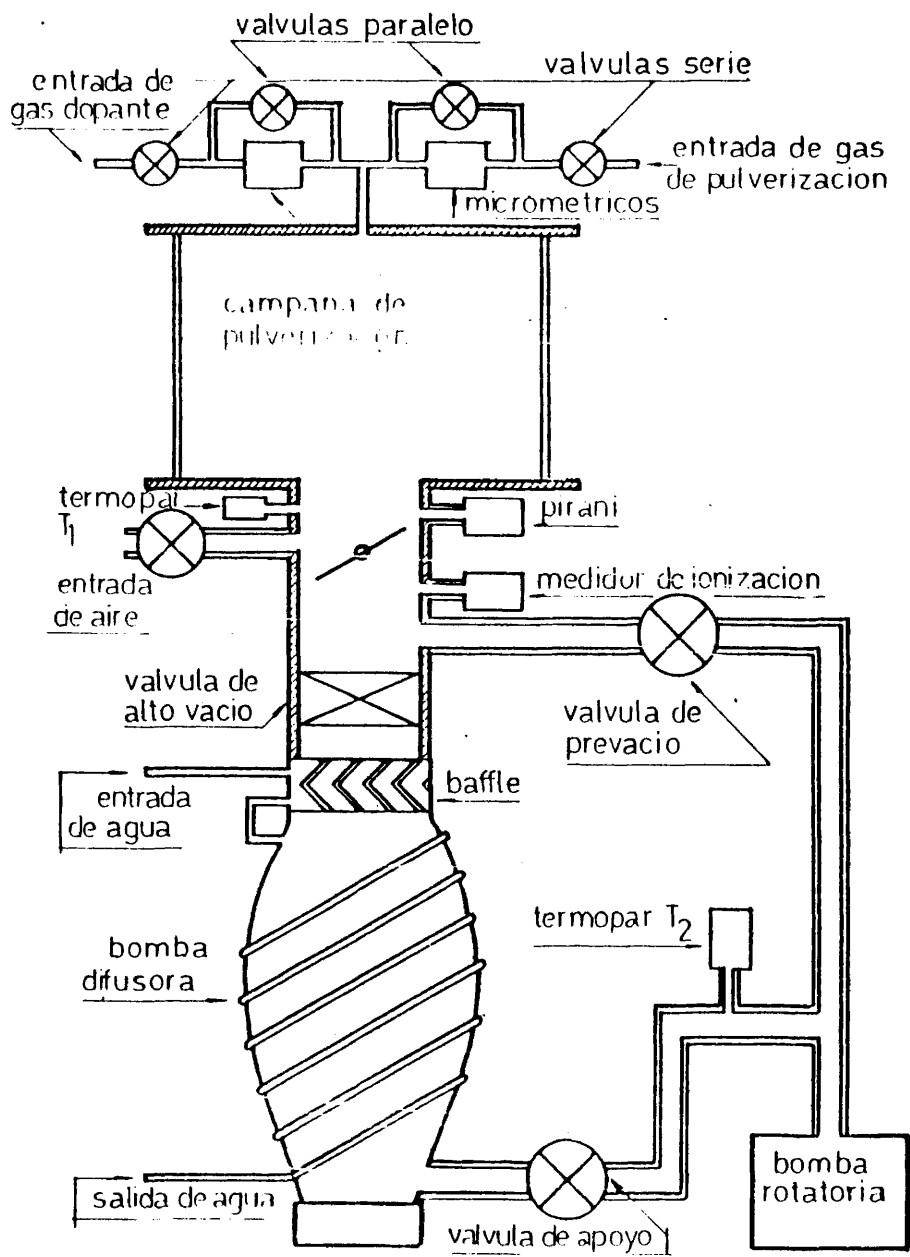


FIG. 7

La bomba difusora tiene además una válvula de alto vacío de guillotina, que en unión de la fuga calibrada permite conseguir un flujo de gas del orden de los mililitros o superior, necesario para producir la descarga.

ii) Sistema de Radio Frecuencia: a fin de ionizar el gas de la descarga y producir el plasma se utiliza un generador de radio frecuencia, que se divide en dos partes bien diferenciadas:

a) Una fuente de R.F. de 13.56 MHz. Con posibilidad de dar hasta 1100 W. sobre una carga de 50Ω . Esencialmente es un oscilador controlado por cristal de cuarzo, una etapa de acoplamiento y una de salida a base de dos triodos de potencias conectados en paralelo.

Se dispone en el panel de control de medidores de potencia, tanto incidente como reflejada y de un amperímetro de continua que señala la intensidad absorbida por los triodos de salida.

b) Una red de acoplo que adapta la impedancia del plasma que es variable, dependiendo de varios parámetros tales como la presión del gas, tensión aplicada al blanco, etc., a los 50Ω de salida de la fuente de potencia.

La red de acoplo se sitúa físicamente justo encima de los blancos a fin de que no exista prácticamente ninguna impedancia entre éstos y el circuito de acoplo y no exista posibilidad de reflexión en esta parte del circuito.

Esta red está formada (Fig. 8) por un circuito que comprende a los condensadores C paralelo y C bías que están en serie y el conjunto en paralelo con la fuente y la inductancia L y el condensador C serie que están en serie entre ellos y con el plasma. Los tres condensadores son variables externamente, estando ade

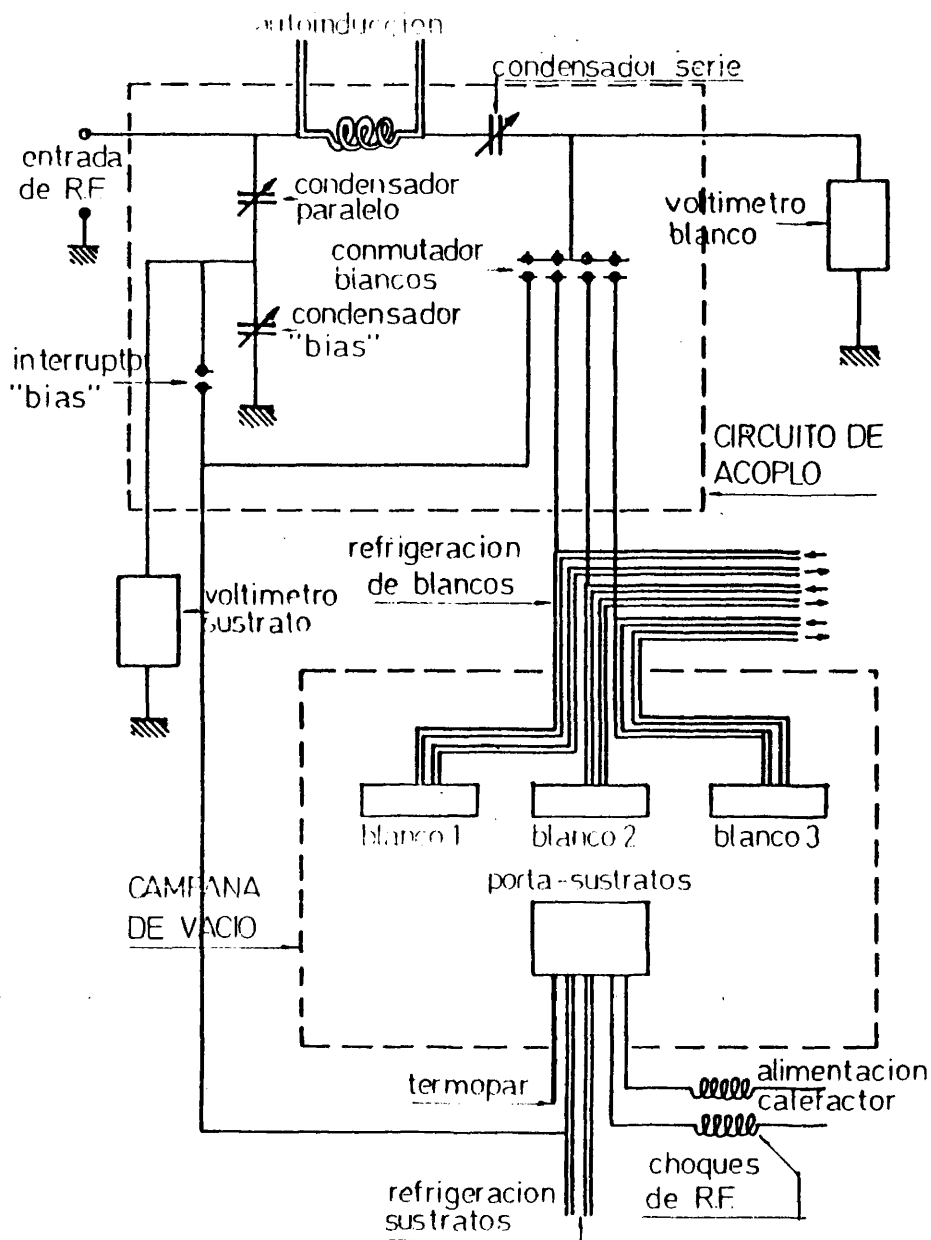


FIG. 8

más la autoinducción refrigerada por agua.

La salida activa de la red de acoplo puede conectarse mediante un conmutador a cualquiera de los tres porta blancos que posee el sistema. Estos portablancos (Fig. 9) consisten en un cilindro de 5" de diámetro refrigerado por agua y aislado de tierra, que posee en la parte inferior una agujero roscado para enganchar el blanco. Exteriormente llevan una carcasa conectada a tierra a la que se puede enroscar pantallas en forma de corona circular a fin de confinar la descarga exclusivamente en la zona interior de dicha corona y evitar la pulverización de la parte trasera del blanco.

El blanco, que en caso de compuestos se forma por compresión en caliente es una pastilla circular de aproximadamente 0,25 pulgadas de espesor que se pega a una placa de cobre OHFC, con el vástago necesario para atornillarlo al porta blancos. La técnica de pegado del material a pulverizar sobre la placa base es delicada, puesto que necesita reunir condiciones tan dispares como buena adhesión tanto al cobre como al material del blanco, poca desgasificación en caliente y una buena conducción térmica ya que forma parte del camino de disipación del calor del blanco.

Normalmente, se utiliza indio que se funde sobre la placa base colocándose después bajo presión la pastilla del blanco. Con este sistema de pegado, es evidente que la temperatura del blanco no puede sobrepasar a la temperatura de fusión del indio.

Se dispone de un blanco de CdS de 5" de diámetro de pureza 99.999% fabricados por CERAC.

Por otra parte, la red de acoplamiento se puede conectar también al portasustratos en cuyo caso se invierte el sentido normal de pulverización, siendo ahora los sustratos los bombardeados.

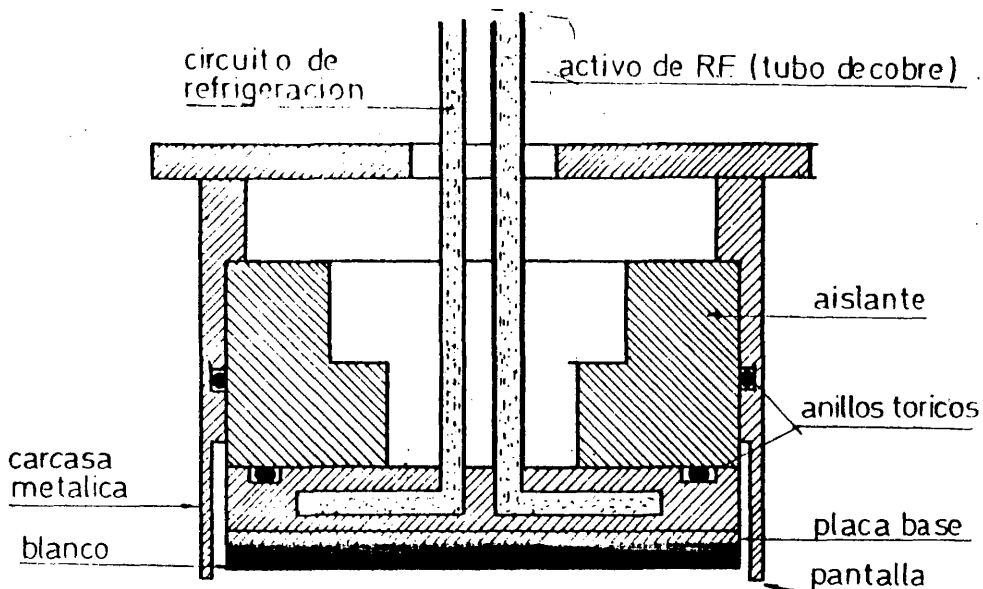


FIG. 9

El portasustratos es giratorio y puede colocarse debajo de cualquiera de los tres blancos anteriormente referidos para producir una pulverización normal o colocarse debajo de un blanco metálico falso en el caso de que la pulverización sea invertida, es decir que la potencia se aplique al sustrato. Consta este portasustratos de una caja cilíndrica hueca de acero inoxidable cerrada por la parte inferior y aislada de tierra por un bloque de alúmina. Lleva en la parte inferior un calefactor de 1200 W, controlado por un autotransformador variable, que es capaz de elevar la temperatura del conjunto hasta 700°C, midiéndose esta temperatura con un termopar dispuesto en la parte inferior de dicho calefactor.

A fin de proteger el anillo tórico, que tiene en la tapa inferior, éste está refrigerado por agua. Independientemente

de este circuito, se puede llenar totalmente de agua la parte interior de la caja con lo que la temperatura del calefactor baja rápidamente. Fig. 10.

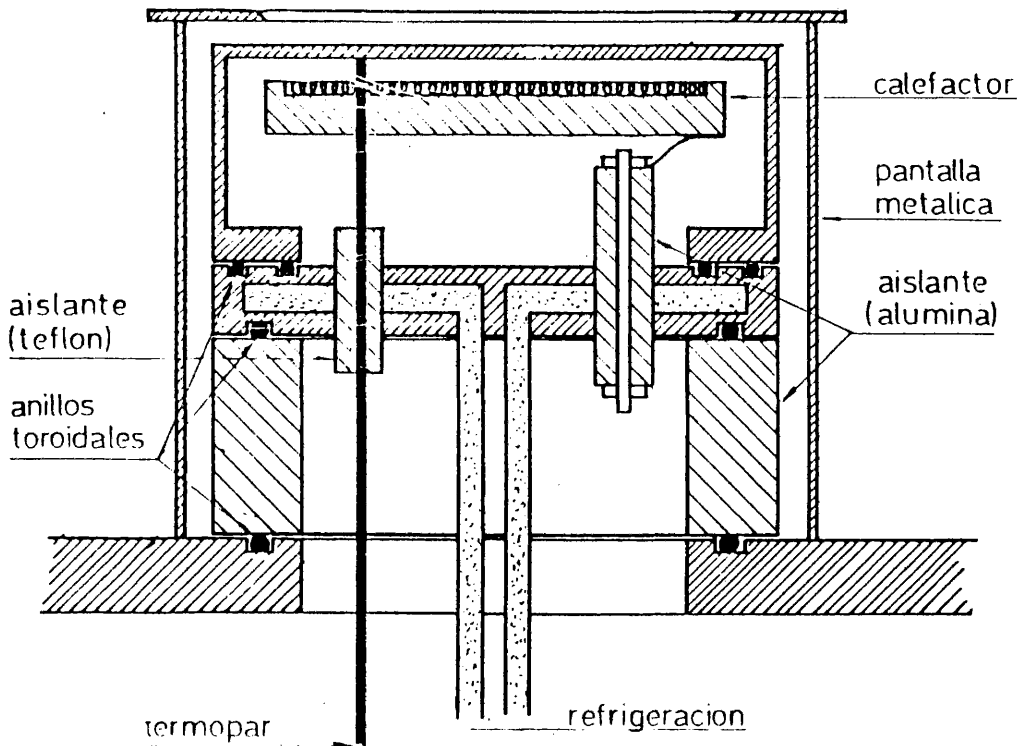


FIG. 10

Todo el conjunto formado por la caja cilíndrica y el aislante está apantallado por una carcasa metálica conectada a tierra.

Solidariamente con el portasustratos, existen tres pantallas metálicas conectadas a tierra que protegen de la posible contaminación a los blancos cuando se está pulverizando cualquiera de ellos.

En el modo normal de pulverización, es decir con la R. F. aplicada a cualquiera de los blancos, es posible conectar el sustrato mediante el interruptor BIAS (Fig. 8) al divisor de tensión formado por C_{Paralelo} y C_{Bias} . Esto proporciona hasta un 20% de la potencia de la fuente al sustrato con lo que se consiguen que al mismo tiempo que la película crece sea en parte repulverizada.

Como se ve en la Fig. 8 existen dos voltímetros de Radiofrecuencia, uno de ellos a la salida de la red de acoplo de impedancias que leerá la tensión del blanco sobre el que se aplica R.F. y otro voltímetro que mide la tensión de continua que se aplica al portasustratos cuando este trabaja en modo "BIAS".

II.3. Secuencia de Operación en la Producción de una Lámina Delgada

A continuación describimos paso a paso el proceso de fabricación de una película delgada en nuestro sistema de pulverización:

- Sustratos: después de prelimpiar los sustratos tal y como ya se ha indicado anteriormente, se colocan éstos sobre la parte superior del portasustratos.

Los sustratos se agrupan lo más posible hacia el centro a fin de obtener una buena uniformidad en el depósito.

- Ciclo de pulverización: se comienza haciendo el vacío previo de la forma usual hasta conseguir $5-8 \times 10^{-7}$ Torr. En este momento se cierra en parte la válvula de alto vacío, abriéndose la entrada de gas de pulverización por la microfuga calibrada. De esta forma, variando ambos parámetros se consigue estabilizar la presión de gas de trabajo deseada.

El gas de descarga utilizado ha sido siempre Argon de pureza N-55.

El medidor de presiones tipo Pirani está calibrado para aire teniendo una corrección cuando se trata de otro gas.

De forma ocasional, antes de comenzar la pulverización de CdS se lleva a cabo un proceso de pre-pulverización del sustrato, con objeto de hacer una limpieza iónica de las superficies donde se va a depositar el CdS. Para conseguir ésto, se conecta el portasustratos a la fuente de R.F. colocandolo debajo de un blanco falso que consiste en una placa metálica conectada a tierra.

La descarga se inicia con ayuda de una fuente de electrones (filamento incandescente) que produce el comienzo de la ionización. Una vez que el plasma está logrado, se acopla éste a la impedancia de salida del oscilador variando los condensadores de la red de acoplamiento hasta lograr que la potencia reflejada sea mínima. Los tiempos y potencias aplicados son bajos puesto que solo se requiere una extracción superficial. Como valor típico se aplicaron 100 W durante 5 minutos.

A continuación se bombardea el blanco de CdS a fin de limpiar su superficie de posibles contaminaciones. Las partículas extraídas en este caso se recogen sobre una de las pantallas, iniciándose y acoplándose la descarga como ya se ha dicho para la limpieza del sustrato. Las condiciones en que se realizaron estas limpiezas (presión de trabajo y potencia aplicada), coincidieron siempre con los valores que se van a seleccionar posteriormente para la producción de la película delgada. Los tiempos de duración de esta limpieza oscilaron entre 5 y 15 minutos, dependiendo de esas condiciones.

Por último se pulveriza el CdS sobre el portasustratos controlandose y modificandose de forma sistemática todas las varia

bles accesibles al operador entre los siguientes márgenes:

- Tensión del blanco: 500-1600 Volt.
- Temperatura de portasustratos: 60°C - 300°C.
- Presión de la descarga: 2-30 mTorr.
- Tensión de polarización de portasustratos: 0 Volt. a -200 Volt.

Los tiempos de pulverización fueron variables y en general se ajustaron en función de las condiciones de producción para obtener espesores de depósito comprendidos entre 1 y 3 μm .

Finalmente y una vez concluida la pulverización se cierra la entrada de Argon volviendo a las condiciones de alto vacío. En las pulverizaciones realizadas a temperaturas superiores al ambiente, el calefactor se apaga simultáneamente al término de la pulverización.

III. CARACTERIZACION DEL SISTEMA

Trataremos aquí todo lo relativo a la influencia que tienen las cuatro variables mencionadas en el apartado anterior sobre la velocidad de crecimiento del material extraído del blanco.

III.1. Descripción Experimental

La velocidad de crecimiento se determinó controlando el espesor del depósito y el tiempo de la pulverización.

La medida de espesores se hizo mediante un analizador de perfiles superficiales SLOAN-DEKTAK.

Este sistema, que mide diferentes alturas, se basa en la variación de posición que va sufriendo una punta de diamante que se apoya sobre una lámina en la que están definidos escalones, rugosidades, etc. Estas variaciones de altura accionan un transformador diferencial, cuya salida es amplificada por métodos electrónicos y llevada al eje vertical de un registrador, cuyo eje horizontal se mueve a velocidad calibrada.

Conociendo la amplificación vertical y la velocidad de paso de la muestra debajo de la punta, así como la velocidad del registrador, se puede sacar información de las variaciones de altura (espesor) que se presentan en la lámina.

El medidor de perfiles tiene una sensibilidad vertical variable desde 1000 \AA a 10^6 \AA convirtiéndose el valor seleccionado en 10 cm del registrador, siendo el mínimo salto detectable de 25 \AA según las especificaciones de la casa comercial.

Las velocidades de barrido de la muestra son 0.01, 0.1 y 1 cm/min, siendo las velocidades calibradas del registrador de 2, 10 y 50 cm/min, lo que combinado, da una amplificación horizontal entre 2 y 5000.

La punta de diamante es estrecha, con un radio de 12.5μ y se apoya con una fuerza de aproximadamente 50 mgrs., que puede ser variada en ± 10 mgrs.

El sustrato utilizado para la medida de espesores consiste en un vidrio de $7 \times 1 \times 0.1$ cm, que se coloca diametralmente sobre el portasustratos y en el que se enmascaran zonas transversales separadas entre sí 0.5 cm, a fin de que se produzcan los saltos necesarios para nuestro sistema de medida.

III.2. Resultados Experimentales

III.2.1. Tensión del blanco

Hemos estudiado la influencia de la tensión del blanco sobre la velocidad de crecimiento para valores comprendidos entre 500 y 1600 Volt. a las presiones de la descarga de 2, 5, 10, 20 y 30 mTorr. Evidentemente, fijada una tensión de blanco, la densidad de potencia que hay que aplicarle para obtener dicha tensión variará según sea la presión de trabajo, pues la corriente que llega al blanco es diferente en cada caso.

La relación que liga estos tres parámetros se puede ver en la Tabla II, en donde la tensión del blanco aparece en la primera columna de la izquierda y la presión de trabajo en la primera fila, siendo los valores interiores, los correspondientes a la densidad de potencia aplicada.

	2	5	10	20	30
500	0,25	0,24	0,31	0,32	0,55
650	0,35	0,39	0,47	0,55	0,71
900	0,63	0,71	0,94	1,06	1,42
1.100	0,95	1,18	1,42	1,58	x
1.600	x	2,76	x	x	x

TABLA II

La densidad de potencia se obtiene dividiendo la potencia total aplicada al blanco entre su área que es 126.67 cm^2 .

En los lugares donde hay un aspa no se obtuvieron los valores, ya que las densidades de potencia que se deberían haber aplicado en tales casos son demasiado elevadas y existe riesgo de sobrecalentamiento del blanco.

La velocidad de crecimiento frente a la tensión del blanco se representa en la Fig. 11 para las presiones de 2, 5, 10 y 20 mTorr. Para 30 mTorr solo se obtuvieron 3 valores, por lo que no se hace la representación.

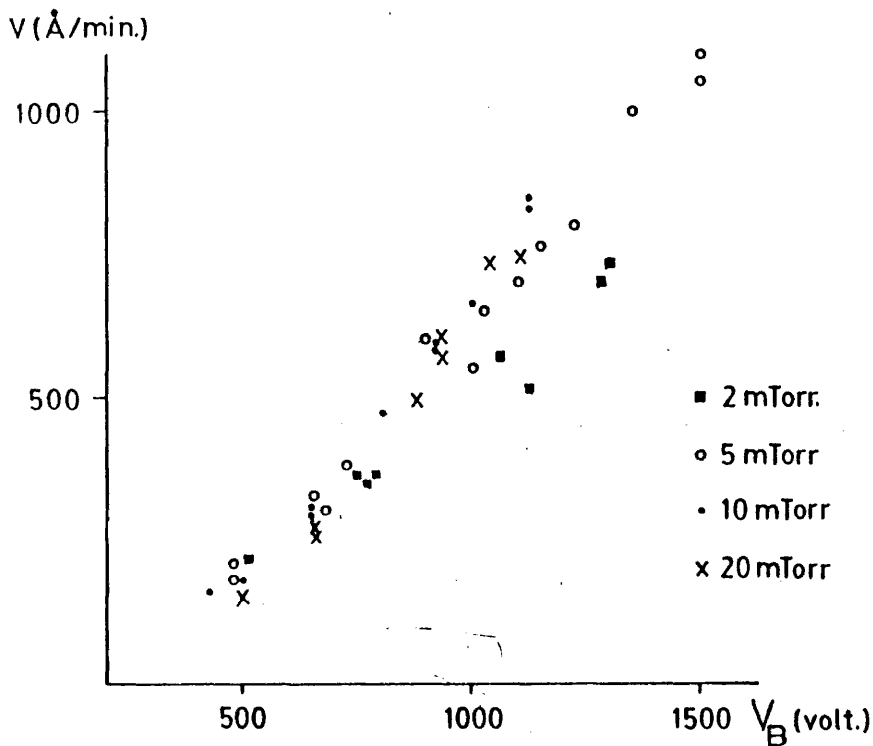


FIG. 11

El ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales conduce a las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} V(\text{\AA}/\text{min}) &= 0.71 V - 182 && \text{para } 2 \text{ mTorr} \\ V(\text{\AA}/\text{min}) &= 0.88 V - 275 && \text{para } 5 \text{ mTorr} \\ V(\text{\AA}/\text{min}) &= 1.08 V - 377 && \text{para } 10 \text{ mTorr} \\ V(\text{\AA}/\text{min}) &= 1.12 V - 460 && \text{para } 20 \text{ mTorr} \end{aligned}$$

De estas expresiones se deducen unos valores de 256, 312, 349 y 410 Volt. de tensión umbral para cada presión respectivamente, por debajo de las que no existirá extracción.

Podemos obtener alguna información acerca de la naturaleza del plasma representando la tensión del blanco frente a la densidad de potencia, para las 4 presiones estudiadas (Fig. 12).

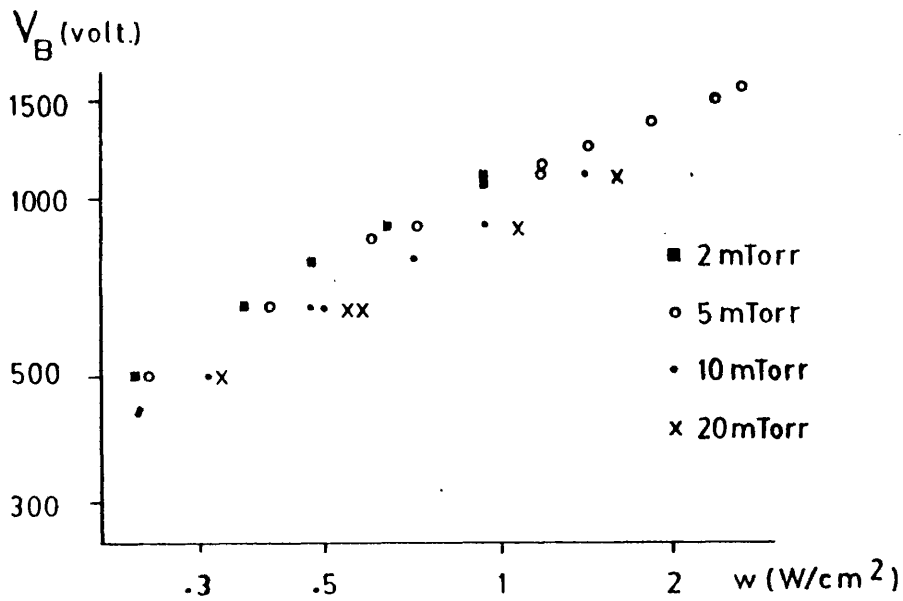


FIG. 12

De nuevo, el ajuste por mínimos cuadrados lleva a las siguientes relaciones entre potencia y tensión:

$$\begin{aligned} V &= 1.100 w^{.49} && \text{para 2 mTorr} \\ V &= 1.000 w^{.45} && \text{para 5 mTorr} \\ V &= 928 w^{.47} && \text{para 10 mTorr} \\ V &= 876 w^{.49} && \text{para 20 mTorr} \end{aligned}$$

En todos los casos, el valor del exponente de W es muy próximo a .50, lo que nos hace pensar en la naturaleza prácticamente resistiva de la impedancia del plasma.

La constante numérica que multiplica al término de potencia, proporciona una idea estimativa del valor absoluto de la impedancia del plasma. Podemos observar como este valor disminuye cuando aumenta la presión, resultando coherente con el hecho de que al aumentar la misma, aumenta la conductancia del plasma y por tanto disminuye su impedancia (65).

En los sistemas de pulverización catódica, son de gran importancia los procesos de calentamiento que sufren los sustratos, por efecto de encontrarse en contacto con el plasma y por lo tanto, con los distintos tipos de partículas que en él existe, algunas de las que son muy energéticas.

Las fuentes que provocan ese calentamiento son diversas, siendo la influencia de cada una de ellas variable. Básicamente son las siguientes:

- Radiación del plasma.
- Aporte térmico de los átomos del blanco.
- Radiación del blanco.
- Aporte térmico de los electrones secundarios emitidos por el blanco.

La radiación del plasma es despreciable, pues la temperatura de los iones del mismo es un valor próximo a la ambiente (66).

La radiación del blanco, en nuestro caso también puede suponerse despreciable, ya que éste se encuentra muy bien refrigerado.

El calentamiento que puede provocar los propios átomos que forman la película delgada, aún en el caso de que llegen al sustrato sin termalizar, es una cantidad muy pequeña respecto del total (32) comparado con el principal aporte energético que proviene de los electrones secundarios emitidos por el blanco.

Hemos cuantificado este fenómeno de calentamiento colocando un termopar de Chromel-Alumel en la superficie de un vidrio testigo colocado a tal efecto. Este se ha situado siempre en el centro del portasustratos con objeto de no introducir errores debido a posibles efectos de no uniformidad en el calentamiento del mismo. El error experimental de los valores de temperatura medidos de esta forma, puede situarse en torno a $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

Periodicamente y como calibrado interno de este sistema, colocamos una fina capa de indio evaporada sobre un vidrio como test de temperatura ya que su punto de fusión es 155°C y éste es un valor comprendido entre los manejados por nosotros. A través de una ventana de vidrio de la que dispone el sistema, puede observarse como el indio se funde y desaparece cuando se alcanzan los 155°C . En ese instante se compara con el valor marcado por el termopar, siendo la diferencia inferior en todos los casos a los $\pm 10^{\circ}\text{C}$ ya referidos.

De esta forma, medimos tanto la temperatura que adquiere la película al cabo de un tiempo lo suficientemente elevado como para encontrarnos en situación estacionaria, como la evolución temporal de la temperatura durante el período transitorio. Además una vez apagada la descarga, podemos evaluar la velocidad de enfriamiento de la superficie.

En la Fig. 13 se ha representado la evolución temporal de esta magnitud cuando se aplican 750, 1000 y 1250 Volt. al blanco, a una presión de 5 mTorr. No se han representado los valores obtenidos a presiones superiores, pues coinciden casi exactamente con éstos.

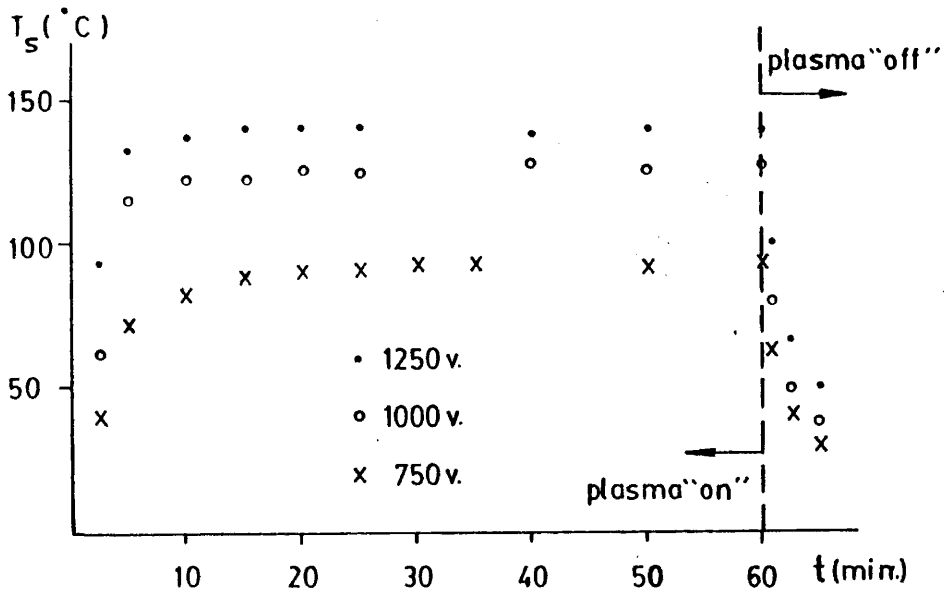


FIG. 13

Esta evolución temporal es cualitativamente muy similar a la encontrada por otros autores (67).

El estado estacionario se alcanza muy pronto, típicamente 10 minutos después de encendido el plasma. Evidentemente, el hecho de que no exista una mayor subida en la temperatura del sustrato indica que existe algún mecanismo responsable del equilibrio de forma que el aporte calorífico al sustrato es compensado por éste mediante algún mecanismo de enfriamiento. Puesto que la presión de trabajo es muy baja, la densidad de partículas presentes en el plasma también lo es, por lo que no parece probable que la convección o la conducción sean mecanismos de equilibrio efectivo. Además, el contacto térmico entre sustrato y portasustratos es prácticamente inexistente, de forma que el calor almacenado en el sustrato no puede liberarse por conducción hacia el portasustratos.

Por tanto, solo queda la radiación emitida por el sustrato como único mecanismo posible de equilibrio del proceso.

La temperatura que alcanza el sustrato es una función directa de la tensión del blanco y por tanto de la densidad de potencia aplicada a ésta (Fig. 13), por lo que la podemos escribir como $K\omega$, donde K representa la fracción de potencia incidente en el blanco que se invierte en calentamiento del sustrato y ω la densidad de potencia aplicada al blanco.

La emisión de calor por radiación desde el sustrato es, de acuerdo a la ley de Stefan-Boltzman igual a $\epsilon_{\text{CdS}} \sigma T_s^4$, donde ϵ_{CdS} es la emisividad de la película de CdS, σ es la constante de Boltzman ($5.67 \times 10^{-12} \text{ W/cm}^2 \text{ } ^\circ\text{K}^4$) y T_s la temperatura del sustrato.

En el equilibrio por tanto se verificará que $\epsilon_{\text{CdS}} \sigma T_s^4 = K\omega$.

Reescribiendo la expresión:

$$T_s^4 = \frac{K}{\epsilon_{\text{CdS}} \sigma} \omega$$

es decir, la representación de T_s^4 frente a ω debe conducir a una línea recta cuya pendiente, una vez conocida la emisividad del CdS nos dará la fracción de potencia aplicada al blanco que se invierte en calentar el sustrato.

En la Fig. 14 se hace esta representación, para una presión de gas de 5 mTorr. Puede observarse el buen acuerdo existente entre la teoría expuesta y los resultados experimentales. Se obtuvieron resultados prácticamente idénticos con las otras presiones analizadas (2, 10 y 20 mTorr) lo que prueba que en dicho margen, el fenómeno es independiente de la presión.

El ajuste por mínimos cuadrados de los puntos experimen

tales conduce a una pendiente de 1,71. Así pues, si conocemos la emisividad del CdS, conoceremos la fracción de potencia invertida en calentamiento ya mencionado. Esta, en sistemas de R.F. y de forma casi independiente de la naturaleza del blanco está, comprendida entre 3 y 5% (66).

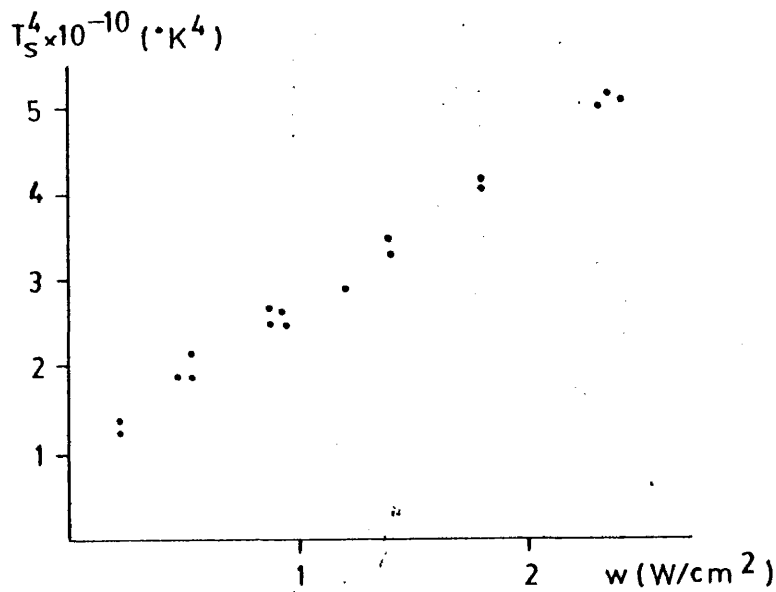


FIG. 14

III.2.2. Temperatura del portasustratos

Como ya se ha visto en la descripción del sistema de pulverización, éste dispone en el interior del portasustratos de un calefactor que permite calentar los sustratos para obtener crecimientos a temperaturas superiores a la ambiente. Con objeto de controlar esta temperatura dispone de un termopar. La transferencia de calor desde el calefactor hasta el sustrato es, sin embargo, un proceso poco eficiente ya que el contacto térmico entre el porta-

sustratos y el sustrato no se ha optimizado y debe ser por tanto muy pobre. A fin de tener sensación de la eficiencia de este proceso, colocamos, como en el apartado anterior, un termopar en la superficie de un vidrio testigo. Una vez alcanzadas las presiones de trabajo habituales, encendimos el calefactor y en ausencia de descarga, medimos las temperaturas que se alcanzan en el interior del portasustratos donde está situado el termopar del sistema y en la superficie del vidrio testigo. Los resultados se presentan en la Tabla III.

Temperatura Portasustratos	Temperatura Sustrato
130°C	70°C
280°C	135°C
400°C	195°C
520°C	315°C

TABLA III

Estos datos corresponden a una presión de gas de 5 mTorr. Análogamente, repetimos el proceso para 10, 20 y 30 mTorr sin que se observara diferencia alguna.

Como se aprecia las temperaturas medidas en uno y otro termopares son muy diferentes, siendo muy inferiores las que alcanza el sustrato respecto a las alcanzadas en el habitáculo del calefactor. Esto confirma la pobre transferencia térmica existente entre uno y otro.

Además el error en la medida de la temperatura de crecimiento se verá incrementado cuando se encienda el plasma, debido al efecto de calentamiento que éste tiene sobre el depósito.

Por lo tanto, solo podemos tener una estima correcta de la temperatura de crecimiento mediante el termopar situado en la superficie de la película. En consecuencia, todos los datos que de mos de este parámetro se referirán al obtenido mediante dicho ter mopar y responden en consecuencia, a la suma de los calentamientos provocados por el plasma y por el calefactor externo.

La velocidad de crecimiento frente a este parámetro se ha estudiado en detalle a 5 mTorr de presión de gas y con objeto de verificar la generalidad del resultado se repitió aunque de for ma menos exhaustiva para 10 y 20 mTorr (Fig. 15).

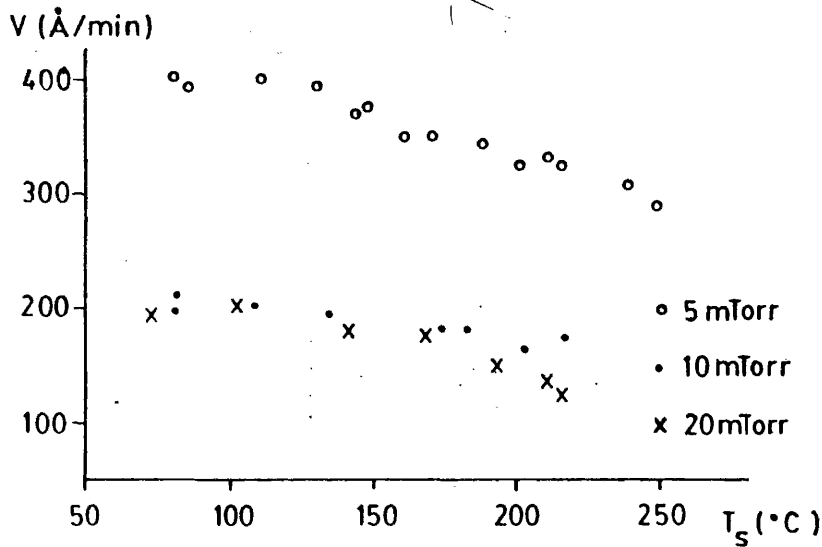


FIG. 15

Puede observarse como a partir de 110-130°C la velocidad de crecimiento disminuye de forma considerable. A 260°C, esta es aproximadamente la mitad de la obtenida a 80°C.

El resultado se justifica debido a las relativamente al tas velocidades de reevaporación de ambos elementos así como del

compuesto.

III.2.3. Tensión externa de polarización del portasustratos

Cuando se deriva parte de la tensión del blanco, a través de un divisor de tensión (ver Fig. 9), hacia el portasustratos nos encontramos en un modo de operación conocido como pulverización polarizada o "bias-sputtering".

En estas circunstancias, en la zona próxima al sustrato, aparece un espacio oscuro donde caerá prácticamente toda la tensión aplicada al mismo, originándose un proceso de bombardeo del material depositado y de posible extracción del mismo, idéntico al que ocurre en el blanco, aunque de menor intensidad.

El efecto que tiene esta polarización sobre la velocidad de crecimiento (en este caso sería más correcto hablar de velocidad neta de depósito), lo hemos estudiado para una tensión fija de polarización del blanco (650 Volt.) y 3 presiones de trabajo (5, 10 y 20 mTorr). Se trató de realizar también a 30 mTorr pero debido a los problemas de acoplo de la descarga que se plantearon, no fué posible realizarlos.

En estas condiciones, se aplicaron al portasustratos tensiones de hasta un 20% de las aplicadas al blanco. Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 16.

Para 5 y 10 mTorr se observa que la velocidad de depósito alcanza un máximo a tensiones de polarización situadas en torno a -25 Volt., disminuyendo de una forma monótona para valores superiores de ésta. Este comportamiento también parece presentarse a 20 mTorr, aunque no resulta tan evidente.

Estos resultados están en buen acuerdo cualitativo con los obtenidos en el estudio de otros materiales muy diferentes al

CdS (68,69), lo que parece indicar la presencia de un fenómeno general de la pulverización polarizada y no de un resultado específico de un material o un sistema particular.

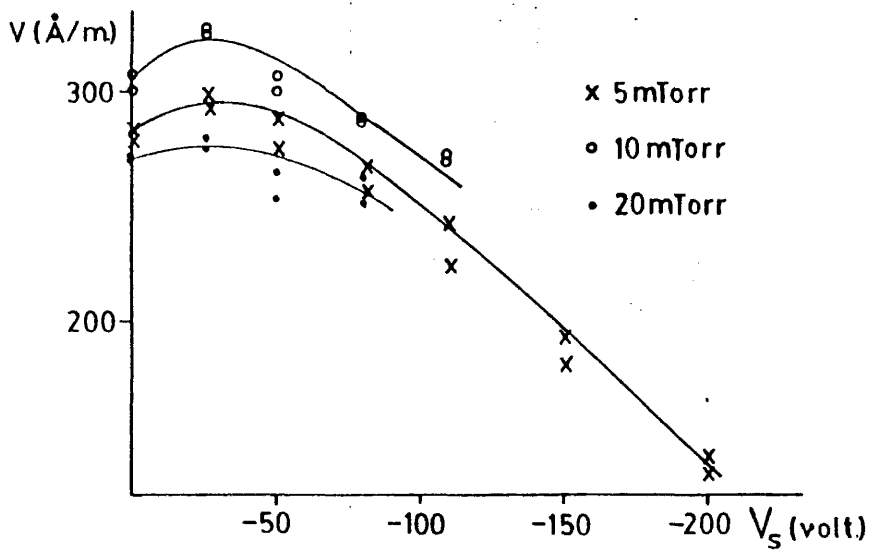


FIG. 16

La descripción del fenómeno la realizaron J. Cuomo y otros (70) en un estudio que realizaron sobre la influencia de la polarización del sustrato en descargas D.C. y R.F.

En el sustrato tendrán lugar los mismos procesos que en el blanco cuando se bombardea con iones de Argon y aquellos que tendrán influencia directa sobre la velocidad neta de depósitos son dos: erosión y repulverización de la película depositada y emisión por ésta de electrones secundarios.

Estos electrones adquieren una energía igual a la caída de tensión en el espacio oscuro del portasustratos y si ésta es elevada (>10 eV) serán capaces de ionizar los átomos de Argon con los que choquen de forma inelástica. Así pues, el primer efecto

que tiene la polarización externa del portasustratos es provocar un aumento en la densidad de iones del plasma. Esto a su vez, provocará una mayor extracción en el blanco y si el efecto de erosión de la película no es importante (esto ocurrirá para tensiones de polarización débiles) la velocidad de depósito será superior.

A la vista de los resultados experimentales, este parece ser el fenómeno predominante a tensiones de polarización comprendidas entre 0 y -25 Volt. Cuando esta tensión se va haciendo más negativa, al proceso ya reseñado se le superpone el de comido de la película, siendo predominante este último sobre el primero, lo que implica una disminución continua de la velocidad de depósito conforme aumenta la tensión de polarización del sustrato.

III.2.4. Presión del gas de la descarga

La presión del gas que mantiene la descarga afecta a todos los procesos de crecimiento de una película delgada (extracción, transporte y depósito). Es pues un parámetro de gran importancia en la caracterización de cualquier sistema de pulverización R.F.

Hemos estudiado la velocidad neta de crecimiento de material en el centro del portasustratos y la forma en que éste se distribuye a lo largo del mismo y en el espacio de separación entre blanco y sustrato. De esta forma, podemos caracterizar tanto la velocidad de crecimiento, como, de una forma cualitativa el proceso de transporte dominante según sea la presión de trabajo.

Puesto que al modificar ésta, cambia la corriente de iones que llega al blanco, la potencia que se aplica al mismo y la tensión del espacio oscuro adyacente no son variables independientes, estando determinada automáticamente una de ellas en cuanto se halla fijado la otra. Por lo tanto, debemos elegir cual de ellas dejamos constante cuando variemos la presión.

Puesto que al fijar la tensión, aseguramos que la energía máxima con la que los iones chocan con el blanco es en primera aproximación la misma, fijamos el valor de ésta de forma que al variar la presión necesitaremos modificar la potencia aplicada al blanco.

Hemos estudiado el depósito en el centro del portasustratos para presiones comprendidas entre 2 y 30 mTorr y tensiones de blanco entre 500 y 1100 Volt. (Fig. 17).

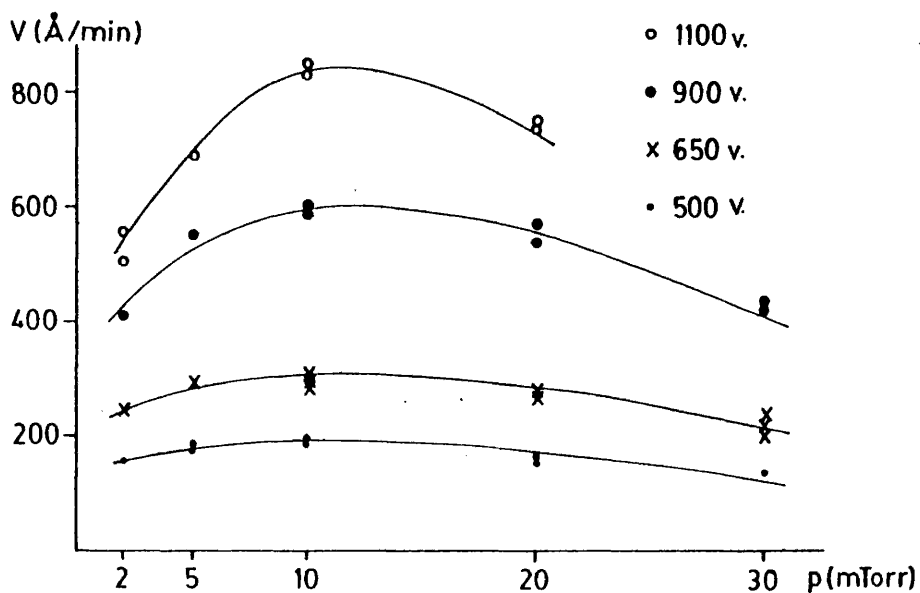


FIG. 17

Puede observarse cómo en los 4 casos analizados, la velocidad de depósito presenta un máximo a una presión situada en torno a 10 mTorr a partir de la cual ésta disminuye.

El resultado es similar al obtenido en otros estudios (71) y se puede justificar en base a que para presiones superiores a 10 mTorr, el número de choques que sufren el material extraído es suficiente como para que se termalice antes de llegar al sustrato (véase la Fig. 6 de este mismo capítulo) de forma que éste pierde su energía en algún punto de su recorrido a partir del cual su transporte obedecerá a un proceso de difusión. En esta situación, el material puede perderse en difusiones laterales o incluso retrodifundirse hacia el propio blanco.

Con objeto de realizar un estudio lo más detallado posible del proceso de transporte, se han medido los perfiles de depósito obtenidos a lo largo del portasustratos y en el espacio de separación de éste con el blanco. Para ello, colocamos un vidrio grueso de 6 cm de longitud en el portasustratos con objeto de obtener de forma continua el perfil de depósito desde el centro hasta el borde exterior, no siendo preciso la colocación de ningún otro vidrio testigo ya que la simetría del portasustratos es radial.

Al mismo tiempo, con otro vidrio grueso de 4 cm de longitud situado en el borde exterior de separación del blanco y sustrato, obtenemos el valor de depósito neto y la forma del mismo en dicho lugar.

Definiendo escalones bruscos en ambos vidrios separados entre sí .5 cm, obtenemos los perfiles de depósito en ambos espacios.

Los resultados obtenidos para el depósito vertical se presentan en la Fig. 18 y en la horizontal en la Fig. 19.

En el depósito horizontal se observa una disminución de la uniformidad del mismo conforme sube la presión.

En el depósito vertical puede apreciarse un máximo pronunciado y situado en algún punto comprendido entre blanco y sustrato. Este máximo se hace más acusado y se aproxima más hacia el blanco conforme más elevada es la presión de trabajo

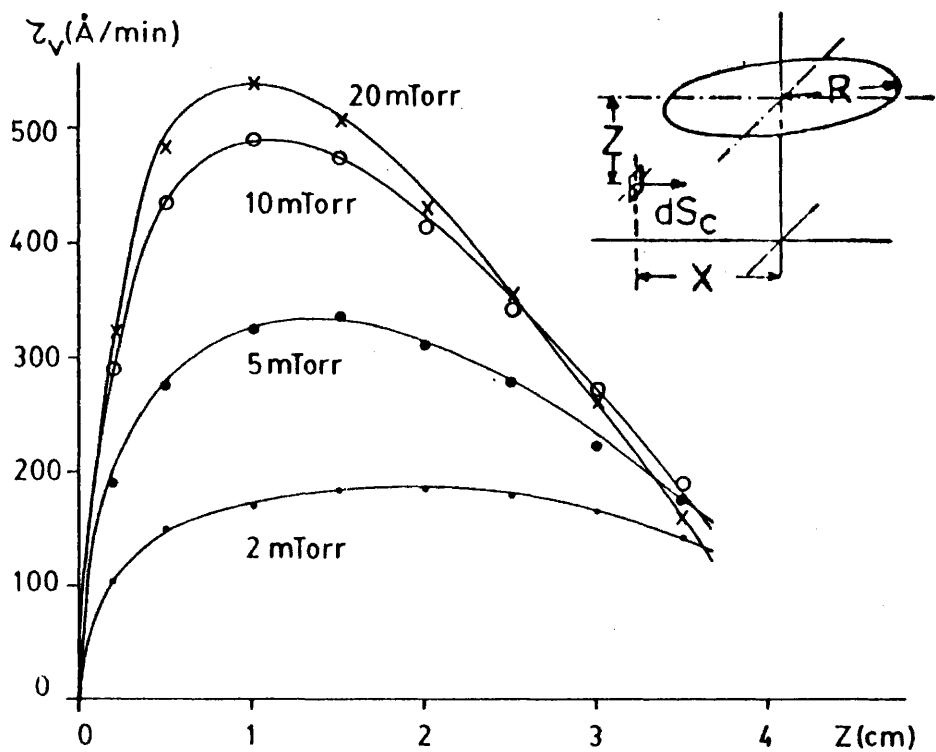


FIG. 18

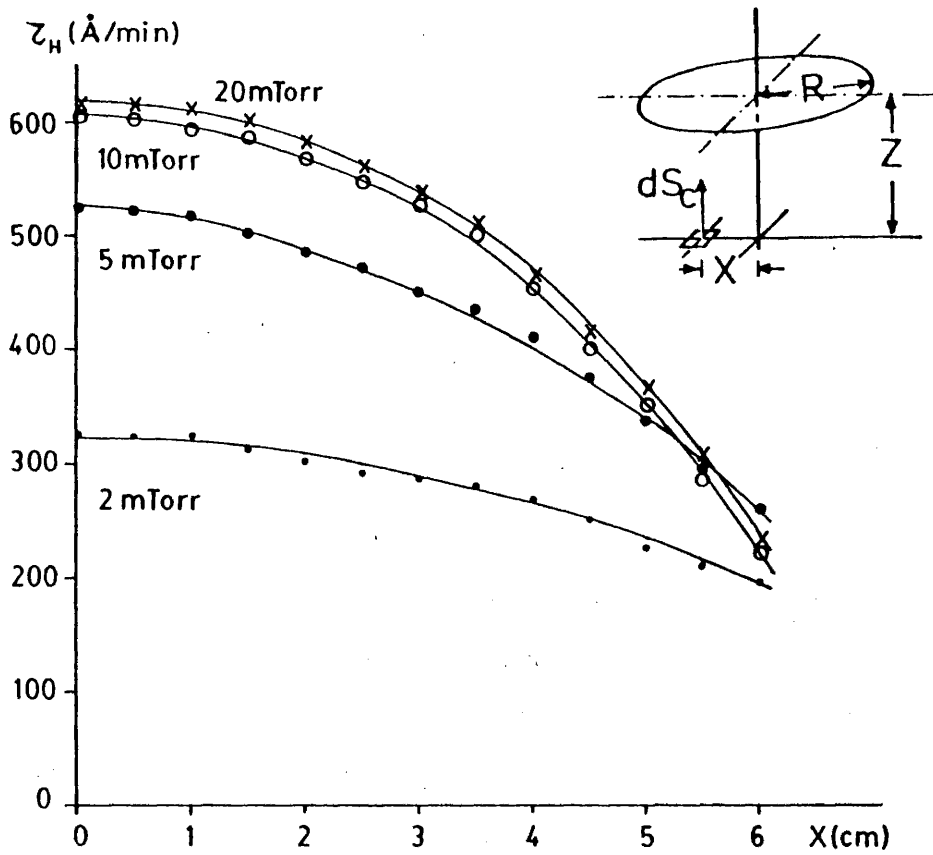


FIG. 19

A fin de explicar este conjunto de fenómenos, hemos desarrollado un modelo teórico que explicaremos en detalle a continuación.

Supongamos que tenemos un elemento colector de material dS_C situado a una distancia r_{SC} de la fuente emisora y que subtienen con ella un ángulo sólido $d\Omega = dS_C \cos\alpha / r_{SC}^2$ donde α es el ángulo entre dS_C y r_{SC} . Si la velocidad de emisión de partículas desde la fuente es γ_e ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$) entonces, la velocidad

de crecimiento en el elemento colector, en ausencia de choques entre la fuente y el emisor (aproximación de vuelo libre) será (31):

$$d\tau_f = \frac{\gamma C}{N} dS_s \frac{\cos^2 \theta}{r_{sc}} \quad (1)$$

donde N es la concentración de la película depositada y dS_s es un pequeño elemento de área de la fuente emisora.

En el margen de presiones utilizado por nosotros, y en particular por encima de 10 mTorr, el material sufrirá muchos choques antes de llegar al receptor, por lo que se deberá introducir alguna corrección que tenga en cuenta el proceso de transporte que sufre el material en su recorrido a fin de poder interpretar correctamente los perfiles de depósito experimentales.

Las correcciones que vamos a introducir son las siguientes:

- Los choques que sufren las partículas en su recorrido hacia el sustrato son de una naturaleza tal que las desvían de forma simétrica alrededor de la línea de emisión de las mismas.

- Solo aquellas partículas que tienen un recorrido hasta la termalización superior a r_{sc} alcanzarán el colector en un proceso de vuelo libre, mientras que las demás lo harán en un proceso de difusión. Estas últimas no las consideraremos en nuestro modelo.

El recorrido de termalización dependerá lógicamente, de la energía inicial del átomo extraído. Dicho recorrido lo designaremos como $R(E)$. Por tanto, solo aquellas partículas que tengan $R(E) > r_{sc}$ llegarán al sustrato.

Designaremos por $\phi(E)$ al espectro de energías de las partículas extraídas e impondremos para éste la condición de normalización:

zación $\int_0^{\infty} \phi(E) dE = 1$.

La velocidad de crecimiento en el elemento colector será por tanto:

$$\tau = \int dE \phi(E) \int_{\text{FUENTE}} d\tau_F \theta |R(E) - r_{sc}| \quad (2)$$

donde $d\tau_F$ viene dado por la ecuación (1) y $\theta(x) = |1 + \frac{x}{|x|}| / 2$ la función escalón.

Las distancias de termalización, de acuerdo con la teoría de rangos, varían entre 15 cm y 1,5 cm según la presión suba de 2 a 20 mTorr. Esto está en buen acuerdo con las distancias de termalización calculadas por otros métodos (60).

Suponemos que la emisión de partículas desde la fuente se realiza de acuerdo a la ley coseno (72) es decir:

$$\gamma_e = \frac{\Gamma_e}{\pi} \cos\theta \quad (3)$$

donde θ es el ángulo subtendido entre r_{sc} y dS_s .

El espectro energético de las partículas extraídas es (72):

$$\phi(E) = \frac{2UE}{(E+U)^{-3}} \quad (4)$$

donde U es la energía de enlace de un átomo en la superficie del blanco, valor comprendido en el margen de 5 a 10 eV.

La función $\phi(E)$ comienza desde 0 a $E=0$, pasa a través de un máximo a una energía $U/2$ y decrece como $1/E^2$ para mayores valores de E .

Sustituyendo las ecuaciones (3) y (4) en la ecuación (2)

e imponiendo para $R(E)$ una dependencia con E de la forma $E^{1/2}$ (73) obtenemos:

$$\tau = \frac{2K}{\pi} \int_{\text{FUENTE}} dS_S \cos\alpha \cos\theta r_{SC}^{-2} \int_{(r_{SC}/R_U)^2}^{\infty} d\sigma \sigma(1+\sigma)^{-3} \quad (5)$$

donde $\sigma = E/u$, $R_U = R(U)$ es el recorrido de termalización para la energía U y $K = r_e/N$.

Integrando la ecuación (5) para la geometría particular utilizada por nosotros (fuente circular de radio R , separación blanco-sustrato Z ; ver Figuras 18 y 19) obtenemos las siguientes expresiones para τ en infinitesimales situados paralelos y perpendiculares al emisor.

Colector paralelo:

$$\tau_{\text{HOR.}} = \frac{K}{Z} \left| (R^2 - X^2 - Z^2) \left| (R^2 + X^2 + Z^2)^2 - 4R^2 X^2 \right|^{-1/2} - (R^2 - R_U^2 - X^2 - Z^2) \left| (R^2 + R_U^2 + X^2 + Z^2)^2 - 4R^2 X^2 \right|^{-1/2} \right| \quad (6)$$

donde el significado de X puede verse en la Fig. 19.

Colector perpendicular:

$$\tau_{\text{VER.}} = \frac{KZ}{2X} \left| (R^2 + X^2 + Z^2) \left| (R^2 + X^2 + Z^2)^2 - 4R^2 X^2 \right|^{-1/2} - (R^2 + R_U^2 + X^2 + Z^2) \left| (R^2 + R_U^2 + X^2 + Z^2)^2 - 4R^2 X^2 \right|^{-1/2} \right| \quad (7)$$

ahora X está definido en la Fig. 18.

Los perfiles verticales y horizontales, por tanto, se pueden obtener a partir de las ecuaciones (6) y (7).

Debe notarse que como ya se ha indicado, en las ecuaciones

(6) y (7) no están incluidos los flujos correspondientes al material que llega al sustrato por difusión.

La cantidad total de material depositado en cada uno de los colectores se puede calcular a partir de las ecuaciones (6) y (7), obteniéndose los siguientes resultados:

Colector horizontal:

$$D_{\text{HOR.}} = 2\pi \int_0^{R_h} dx \times \tau_h = (\pi K/2) \left| \frac{1}{z^2 + R_u^2} \right| (R^2 + R_h^2) R_u^2 + \\ + z^2 \left| (R^2 + R_h^2 + R_u^2 + z^2)^2 - 4R^2 R_h^2 \right|^{1/2} - \left| (R^2 + R_h^2 + z^2)^2 - 4R^2 R_h^2 \right|^{1/2} \quad (8)$$

donde R_h es el radio del colector paralelo al blanco

$$D_{\text{VER.}} = 2\pi R_v \int_0^{z_v} dz \tau_v = (\pi K/2) \left| \frac{1}{z^2 + R_u^2} \right| (R^2 + R_v^2 + z_v^2)^2 - \\ - 4R^2 R_v^2 \left|^{1/2} - \left| (R^2 + R_v^2 + R_u^2 + z_v^2)^2 - 4R^2 R_v^2 \right|^{1/2} + \left| (R^2 + R_v^2 + R_u^2)^2 - \right. \right. \\ \left. \left. - 4R^2 R_v^2 \right|^{1/2} \right| \quad (9)$$

donde R_v es el radio a que está situado el colector vertical y z_v es la separación blanco-sustrato que equivale a la altura del colector vertical.

Estas cantidades servirán para efectuar una estima de la influencia del proceso de difusión en los perfiles obtenidos.

A fin de poder comparar los resultados experimentales con los teóricos de las ecuaciones (6) y (7), es preciso conocer los parámetros R_u y K .

El parámetro R_u ha sido calculado de manera que el máxi

mo en el perfil vertical a 2 mTorr coincide con el obtenido a partir de la ecuación (7). De esta forma obtenemos $R_u \approx 12,5$ cm.

El valor de K lo obtenemos igualando en ese punto los valores de las velocidades de crecimiento teóricos y experimentales de esta forma obtenemos los valores de K_{VER} que se representan en la Tabla IV

Presión (mTorr)	K_{VER} . $10^3 \text{ \AA}/\text{min}$	K_{HOR} . $10^3 \text{ \AA}/\text{min}$	D_{VER}/D_{uf}	D_{HOR}/D_{hf}
2		0,55	0,92	0,88
5	1,24	1,24	0,90	0,63
10	2,43	3,47	0,49	0,31
20	5,63	5,28	0,25	0,084

TABLA IV

Con los ajustes mencionados, en la Fig. 20 se representan los valores experimentales y el modelo teórico normalizado a los valores K_{VER} .

El acuerdo en la posición del máximo es bueno para 2,5 y 10 mTorr, pero no para 20 mTorr.

Las discrepancias observadas en la forma de la curva pueden ser debidas a la contribución del material que alcanza el colector por vuelo difuso que, como ya se ha indicado, no está incluido en el modelo. Esta también puede ser la razón de la discrepancia observada en la posición del máximo a 20 mTorr, presión para la que la difusión tiene ya una fuerte influencia, como puede apreciarse en la Fig. 17.

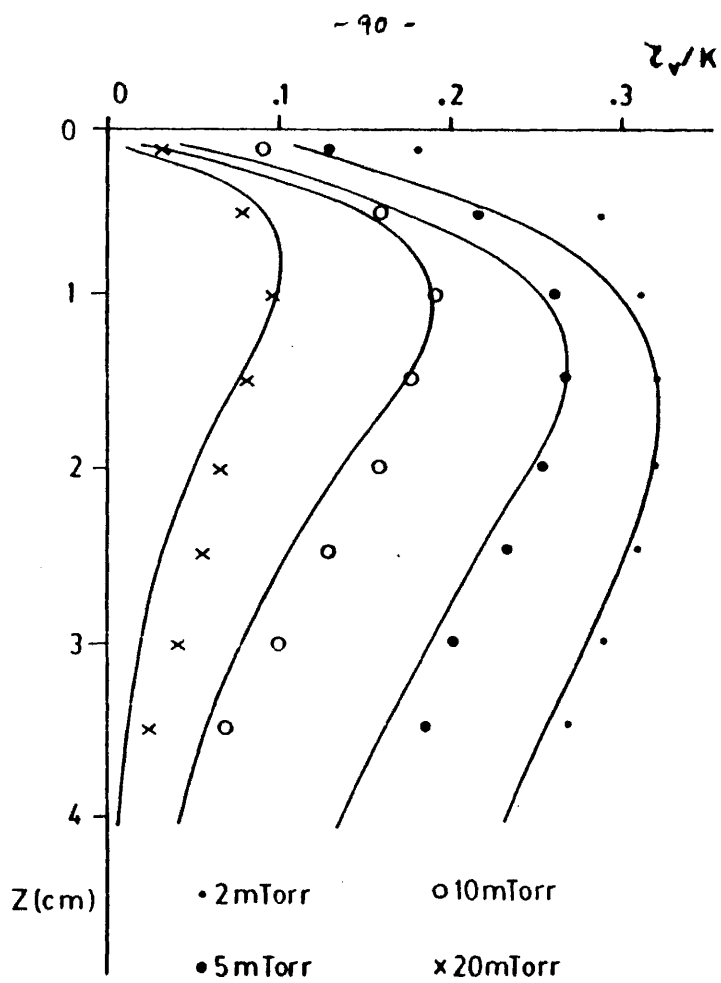


FIG. 20

Para el caso de los depósitos horizontales, normalizando los valores experimentales y teóricos al valor en el centro, obtenemos variaciones con la posición similares en los cuatro casos analizados, aunque no podemos extraer conclusiones generales del mismo.

Con un método de análisis similar al empleado para los

depósitos verticales, podemos obtener los valores del coeficiente K para el depósito horizontal (K_{HOR}) que incluimos también en la Tabla IV. Como en el caso anterior, observamos un aumento de este parámetro con la presión lo que indica de nuevo un aumento en la extracción del material del blanco cuando ésta sube. Puesto que la energía de bombardeo es la misma al haber fijado la tensión del blanco en las cuatro presiones a 900 Volt., el incremento en la extracción es debido a un aumento en la densidad de iones que bombardean el blanco.

En orden a estimar la contribución de material que alcanza el sustrato debido a un proceso de difusión, hemos calculado a partir de las ecuaciones (8) y (9) la cantidad de material que llega a cada uno de los colectores para cada presión normalizado a la cantidad de material que llega en el caso de vuelo libre ($R_u = \infty$). Estas cantidades las denotamos como D_{fh} y D_{fv} .

Como se ve, la contribución del material que llega al sustrato por vuelo directo desde el blanco, es menos significativa conforme sube la presión, estando entorno a un 10% del total para la presión de 20 mTorr.

Por lo tanto, este modelo sencillo explica de una forma cualitativa las variaciones con la presión que experimentan los depósitos de material en colectores verticales y horizontales respecto al ...

Para poder dar explicaciones cuantitativas, es necesario conocer la contribución de material que llega a los mismos por di fu si ón.

CAPITULO III

INTERACCION DEL PROCESO DE PRODUCCION CON LAS PROPIEDADES DEL CdS

El objetivo de este capítulo es el estudio de las propiedades, fundamentalmente eléctricas, del CdS depositado en función de los distintos parámetros de producción.

Describiremos en primer lugar las técnicas utilizadas en la caracterización del material, haciendo especial hincapié en las de caracterización eléctrica, por ser éste nuestro principal interés. En este apartado veremos con detalle los distintos pasos necesarios que es preciso dar para obtener una película preparada para analizar sus propiedades.

A continuación, se hará una descripción detallada y rigurosa de los resultados obtenidos así como de su interpretación, separándolos para cada una de las variables de producción; al mismo tiempo, se exponen las interrelaciones existentes entre ellas mediante el estudio sistemático de las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales.

I. METODOS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACION NO ELECTRICA

En este apartado describiremos con detalle las técnicas utilizadas para caracterizar las propiedades no eléctricas de las películas de CdS. Estas han sido: estructura, composición, topografía superficial y características ópticas.

I.1. Estructura Cristalina. Difracción de Rayos X.

Mediante esta técnica, podemos determinar la estructura, la orientación cristalina y en algunos casos, estimar el tamaño medio de los microcristales que se supone constituyen la película delgada.

Para ello, las muestras crecidas sobre sustratos de vidrio cubre objetos (vidrio fino) (Capítulo II) se sometieron a un difractómetro PHILIPS, que proporciona información gráfica de la intensidad de haz difractado en función del ángulo de incidencia del mismo. Del análisis del espectro de difracción resultante se obtiene la siguiente información:

- De la posición de los máximos de intensidad difractada, se puede conocer la estructura cristalina del material, supuesta ésta conocida. Aplicaremos la ley de difracción de Bragg $\lambda = 2d\sin\theta$, donde λ es la longitud de onda del haz incidente (1.54 Å en nuestro caso, al utilizar cátodo de cobre), d la distancia de separación entre los planos cristalinos de la red para los que ocurre la difracción y θ el ángulo de incidencia del haz.

Del ángulo θ a que ocurre la difracción, es posible conocer la distancia entre planos que difractan (d) y la estructura a la que corresponden.

- De la semianchura del máximo de difracción de mayor intensidad, se puede estimar el tamaño de los microcristales a partir de la expresión (31):

$$t_{\text{grano}} = \frac{\lambda}{D \cdot \cos \theta}$$

D es la anchura del pico de radiación a mitad de altura expresado en radianes, λ la longitud de onda de la radiación incidente y θ el ángulo a que ocurre la difracción. Con objeto de corregir la anchura del pico debida al aparato, previamente se obtuvo el diagrama de difracción de un monocristal de silicio. De esta forma, la expresión exacta para el cálculo del tamaño de grano es:

$$t_{\text{grano}} = \frac{\lambda}{(D_{\text{CdS}} - D_{\text{Si}}) \cos \theta}$$

donde D_{CdS} es la anchura debida al CdS y D_{Si} la debida al silicio.

1.2. Microtopografía. Composición.

Para estudiar la microtopografía superficial, se sometió a diversas muestras crecidas sobre sustratos de vidrio fino, a un microscopio electrónico de barrido marca JEOL.- JSM 35C.

Con esta técnica, es posible obtener información del tamaño de grano superficial y, puesto que el crecimiento en este tipo de estructuras suele ser columnar (74), deducir de él el tamaño de grano de la película. La ventaja que presenta este método frente al anterior es que aparte de poder observar la homogeneidad de la película, la determinación del tamaño de grano es más exacta que por difracción de rayos X.

Puesto que las películas en general son poco conductoras, a fin de evitar los problemas de acumulación de cargas en su

superficie que pueden provocar imágenes borrosas, se las cubrió con una fina capa de oro. Esta reproduce exactamente la estructura superficial del CdS y elimina esos problemas.

A fin de analizar la composición de las películas y de las posibles impurezas que incorporen las mismas, se analizaran éstas con el método de microsonda, del cual dispone el microscopio. Para realizar el análisis de la forma más exacta posible, se utilizó como patrón una muestra de CdS cristalino y estequiométrico. Además, se analizó en cada muestra el mismo microvolumen de material evitando, mediante la modificación de la energía del haz de electrones incidente, la influencia del sustrato.

De esta forma, podemos analizar la composición cuantitativa de cada muestra, comparando el resultado obtenido en cada una de ellas con el del patrón. Así, pudimos determinar la composición de nuestras películas dentro del margen de incertidumbre del método, que está comprendido entre un 2 y un 3%.

I.3. Características Ópticas.

El CdS es un material cuyas principales aplicaciones se encuentran en el campo de los dispositivos electroópticos, por lo que su caracterización óptica resulta imprescindible. Además, esta proporciona información sobre las propiedades físicas del material, siendo por lo tanto de suma importancia la caracterización en este sentido.

Se han realizado medidas de transmisión y reflexión bajo incidencia normal sobre láminas crecidas sobre vidrios finos. Se ha utilizado un espectrofotómetro CARY 17D, que proporciona los espectros de transmisión y reflexión en el visible (.4 μm . - .8 μm) que corresponden a la zona de interés del material, ya que la absorción fundamental del CdS se sitúa en .51 μm . En algunas ocasio

nes, las medidas se extendieron hasta el infrarrojo próximo (.4 μm - 1.5 μm).

En la Fig. 1 se presenta un registro característico de ambos espectros.

Los efectos de interferencia observados en la zona de transparencia, se deben a las múltiples reflexiones que sufre el haz incidente en las interfases aire-película y película-sustrato.

Para la zona de alta absorción (.4 μm < λ < .6 μm), se verifica con buena aproximación (75):

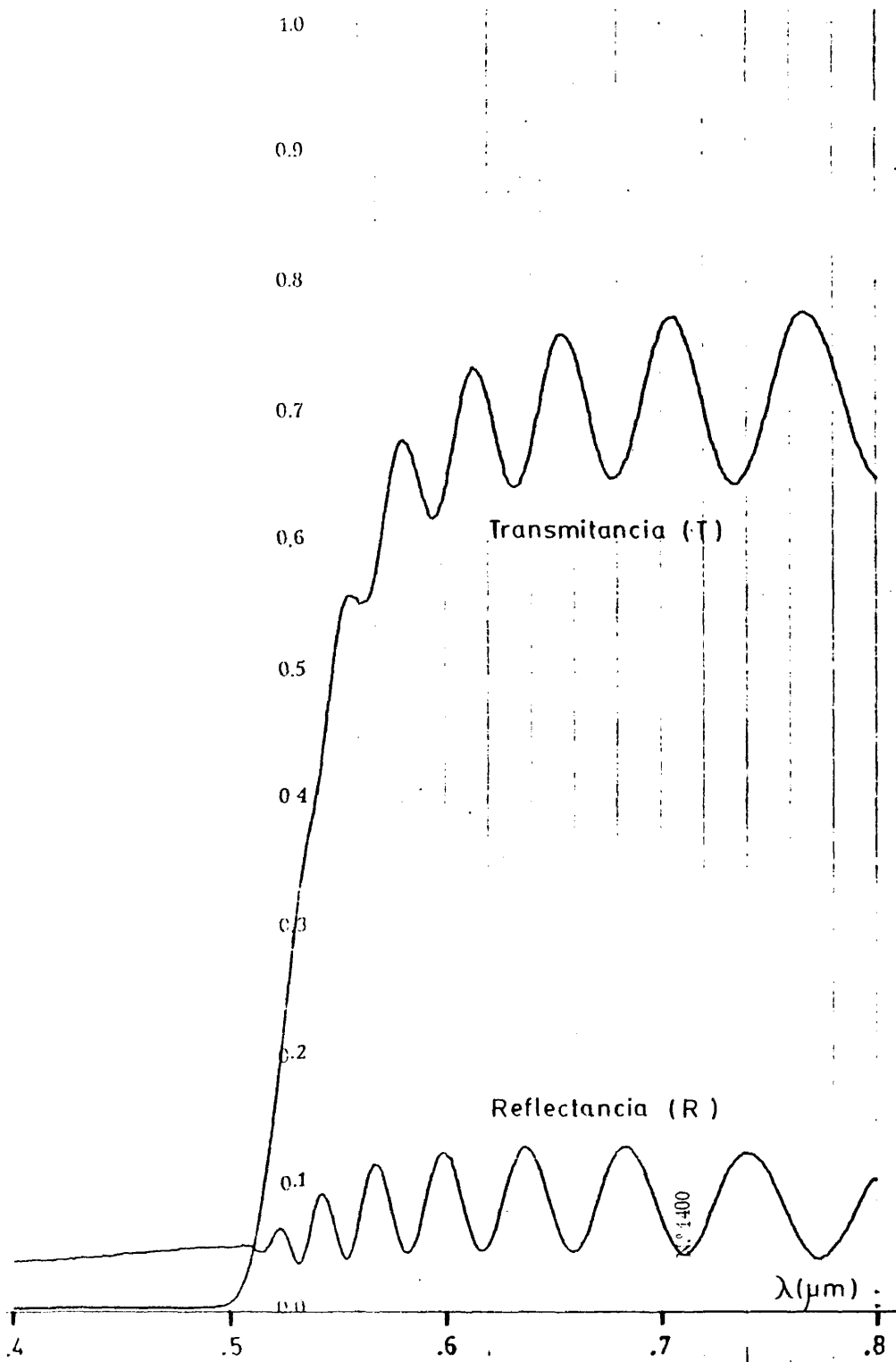
$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha t}$$

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

donde T y R son la transmitancia y la reflectancia de la película delgada, respectivamente, t el espesor de la lámina, α el coeficiente de absorción y n la parte real del índice de refracción. De esta forma, se puede obtener el valor de n y α en la zona de alta absorción. Esta es una técnica sencilla y habitualmente utilizada en la caracterización de películas delgadas (76).

En la zona de transparencia, los valores de T y R se pueden obtener promediándolos sobre los máximos y mínimos consecutivos. Sin embargo, en esta zona, la validez de las expresiones anteriores es dudosa, de forma que el valor de α en esta zona puede venir afectado de un error apreciable. A pesar de esto, dadas las diferencias que, como veremos, se observan de unas películas a otras, el método es válido también en esta zona, aunque sólo a efectos de comparar resultados.

Además, de la representación gráfica de α^2 frente a la energía del haz incidente, se puede obtener el valor del "gap" δp



tico del material (77).

II. METODO EXPERIMENTAL DE CARACTERIZACION ELECTRICA

II.1. Electrodos. Geometría.

Como hemos visto, en las diversas técnicas de caracterización no eléctrica, basta con depositar el CdS sobre un sustrato determinado y una vez obtenido, realizar directamente la caracterización deseada.

Sin embargo, cuando se trata de realizar la caracterización eléctrica, es preciso dar un paso previo a dicha caracterización y es dotar a la lámina de los electrodos metálicos para poder realizar las necesarias medidas de resistividad, efecto Hall, o cualesquiera otra técnica eléctrica.

Hemos realizado la caracterización eléctrica en dirección paralela al sustrato ya que de esta forma se puede utilizar el conocido método de caracterización de Van der Paw (78), que ve remos en detalle más adelante.

Para ello, hemos definido la geometría de los electrodos necesarios para tales medidas, mediante un proceso de enmascaramiento de las zonas sobre las que no se desea depositar el material. Se fabricaron máscaras de chapa de aluminio de una décima de milímetro de espesor mediante un proceso fotolitográfico. Estas constan de cuatro aperturas que se hacen coincidir con las cuatro esquinas de un cuadrado de 1 cm. de lado de CdS, previamente defi nido en el proceso de pulverización mediante otro enmascaramiento análogo. El buen alineamiento de las máscaras se consigue a través de otras cuatro aperturas definidas para tal fin.

La disposición final de sustrato, lámina de CdS y electrodos se puede ver en la Fig. 2.

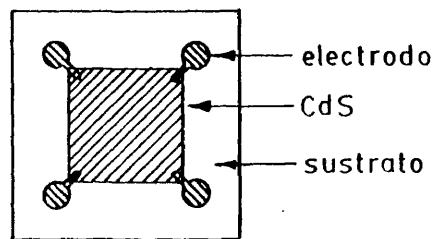


FIG. 2

11.2. Metalización de los Electrodo.

Los electrodos se han depositado por evaporación en vacío. El material usualmente utilizado ha sido aluminio, aunque ocasionalmente también se ha evaporado indio y oro.

El sistema de evaporación es un Edwards M-306, dotado de una rotatoria y una difusora, teniendo esta última una trampa de nitrógeno líquido. El conjunto evacua una campana cilíndrica de 35 cm. de altura por 32 cm. de diámetro.

En el interior de la campana y en su parte inferior, está situada la fuente evaporante, que es un filamento helicoidal de tungsteno cuando el evaporante es aluminio, una cestilla del mismo material para el oro o una navicilla de molibdeno para el indio.

Los tres tipos de evaporante son calentados mediante una fuente de baja tensión que suministra la potencia necesaria.

En la parte superior, se encuentra el portasustratos, y admite hasta siete de ellos provistos de sus correspondientes más caras. En la parte posterior del mismo y en contácto térmico con él desde el exterior de la campana, se halla un calefactor que eleva la temperatura de los sustratos por encima del ambiente durante la metalización, cuando interesa realizarlo de esta manera. Para medir esta temperatura, el portasustratos dispone de un pequeño orificio donde se sitúa un termopar de chromel-alumel.

Cercano al portasustratos, existe un obturador giratorio que tapa o descubre los sustratos a voluntad del operador. Adyacente a la torreta donde éstos se encuentran y con objeto de controlar instantáneamente la cantidad de material que se está depositando, se dispone de un monitor digital de espesores SLOAN DTM-200. Su principio de funcionamiento se basa en los cambios de frecuencia que sufre la oscilación de un cristal de cuarzo cuando se añade una masa extra al mismo. Este cambio en la frecuencia de oscilación se relaciona directamente con la cantidad de material depositado.

El sistema consta de un sensor de medida y una unidad de control. En primer elemento es un oscilador electrónico estabilizado en frecuencia por el cristal de cuarzo, estando todo el conjunto encapsulado en una carcasa de acero inoxidable de pequeñas dimensiones.

Este conjunto se monta de forma que el cristal, a través de una ventana, está expuesto directamente a la fuente evaporante y en una posición lo más próxima posible a la de los sustratos. De esta forma, la lectura de espesor registrada en la unidad de control es directamente la depositada en los sustratos, sin necesidad de corregirla debido a factores geométricos.

La unidad de control procesa la salida del oscilador y traduce esta señal a espesor de material depositado, una vez con

cida la densidad del mismo. Dispone de tres escalas de medida de espesores, siendo la resolución variable entre 1 y 100 Å, según la escala seleccionada.

Asímismo, posee un "test" mediante el cual puede conocerse la desviación en KHz. respecto a la frecuencia natural de oscilación (5 MHz.), producida por evaporaciones anteriores. Bajo condiciones óptimas, el cristal funciona correctamente hasta que sufre una desviación máxima de un MHz. Por encima de esta desviación, el funcionamiento del sistema ya no es correcto, siendo necesaria la limpieza o sustitución del cristal.

En la Fig. 3, se presenta una visión esquemática del sistema de metalización y de la cabeza sensora del medidor de espesores.

Las metalizaciones, independientemente del material utilizado, se realizaron siempre de un espesor de 1000-2000 Å, con un vacío previo de $2-5 \times 10^{-6}$ Torr, subiendo éste a $2-3 \times 10^{-5}$ Torr durante la evaporación.

Por lo tanto, el ciclo de operación seguido hasta la obtención de una película delgada preparada para realizar medidas eléctricas es el siguiente:

- Limpieza ultrasonica del sustrato y ocasionalmente iónica, una vez en el sistema de pulverización.
- Pulverización del CdS en las condiciones descritas en el Capítulo II.
- Metalización de electrodos, de acuerdo a la secuencia y método indicados en esta sección.

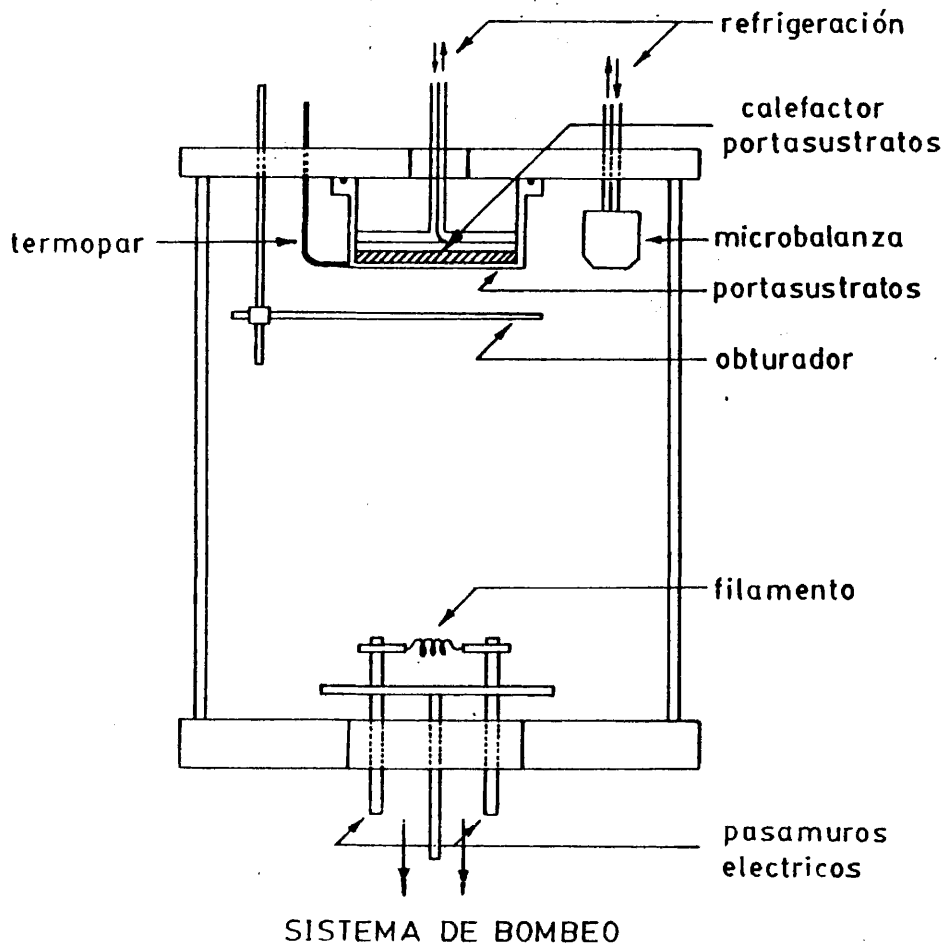


FIG. 3

II.3. Medidas Eléctricas.

II.3.1. Método de medida

Hemos realizado medidas de resistividad y de efecto Hall. Con el conjunto de las dos, tenemos acceso a los parámetros más importantes de la película delgada desde el punto de vista eléctrico: concentración de portadores y movilidad de los mismos.

Ambas medidas se realizaron sobre la misma muestra, eligiéndose la técnica de Van der Paw (78) para la obtención de dichos parámetros. Esta es una técnica que elimina los posibles problemas de contacto, siendo además de gran sencillez de realización y habitualmente utilizada en la caracterización eléctrica de películas delgadas. A continuación se describe brevemente.

i) Resistividad.

Sobre la periferia de una muestra de geometría arbitraria, se colocan cuatro contactos eléctricos de área reducida (Fig. 4).

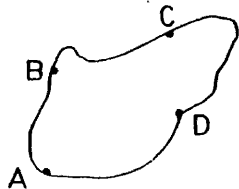


FIG. 4

Se introduce una corriente eléctrica entre dos contactos cualesquiera contiguos, midiéndose la diferencia de potencial entre los otros dos. A continuación se repite la misma medida pero realizando en la muestra un giro de 90°.

La resistividad de una muestra homogénea, de espesor t viene dada por:

$$\rho = \frac{tL}{\ln 2} \left(\frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \right) f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right)$$

donde:

$$R_{AB,CD} = \frac{V_C - V_D}{I_{AB}}$$

$$R_{BC,DA} = \frac{V_D - V_A}{I_{BC}}$$

y f es una función que satisface la relación:

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f \operatorname{arcosh} \left(\frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right)$$

En muestras cuadradas, en general se verifica que $R_{AB,CD} = R_{BC,DA}$ y $f = 1$, simplificándose el cálculo de la resistividad.

ii) Efecto Hall

Se introduce una corriente entre dos contactos opuestos entre sí, midiéndose la diferencia de potencial entre los otros dos.

En ausencia de campo magnético, se define la transresistencia de la película como:

$$R_{AC,BD} = \frac{V_B - V_D}{I_{AC}}$$

Este parámetro, en el caso de muestras cuadradas con contactos perfectamente alineados debe ser cero en ausencia de campo magnético.

Cuando se introduce la película en el seno de un campo magnético de intensidad B , manteniéndose la intensidad de corriente constante, la transresistencia $R_{AC,BD}$ experimenta un cambio que denotaremos por $\Delta R_{AC,BD}$.

Puede demostrarse que la constante Hall es:

$$R_H = \frac{t}{B} \Delta R_{AC,BD}$$

que expresado en términos de movilidad:

$$\mu_H = \frac{t}{B} \frac{\Delta R_{AC,BD}}{\rho}$$

Poniendo $R_{AC,BD}$ en función de la tensión Hall y de la corriente que circula por la película:

$$R_{AC,BD} = \frac{V_{Hall}}{I_{muestra}}$$

Por lo que R_H y μ_H se pueden escribir como:

$$R_H = \frac{t}{B} \frac{V_H}{I_M}$$

$$\mu_H = \frac{t}{B} \frac{V_H}{I_M \cdot \rho}$$

II.3.2. Sistema instrumental

La película delgada a estudiar se monta en un zócalo específicamente diseñado para satisfacer requisitos tan dispares como poder realizar medidas a temperaturas por debajo y por encima del ambiente, realizarlas en la atmósfera inerte para evitar la posible contaminación de la película, y permitir la introducción

del conjunto entre los polos de un imán permanente de muy estrecha separación entre ellos (1,5 cm.).

Este zócalo además dispone de un termopar que se coloca en la superficie de la muestra en contacto térmico con ella, para medir instantáneamente su temperatura.

Los contactos eléctricos se realizan mediante hilos de cobre pegados a los electrodos de la lámina con pintura de plata. Estos hilos, se llevan a conectores tipo BNC de forma que la conexión con el circuito exterior se realiza mediante cable apantallado.

Para las medidas de resistividad, se emplearon dos electrómetros tipo KEITHLEY 610C y 602B que miden el potencial que aparece en dos contactos consecutivos. Dada la elevada impedancia de entrada de estos electrómetros ($Z_{in} = 10^{14} \Omega$), actúan como adaptadores de impedancia, impidiendo las fugas de corriente a través de ellos en el caso de películas de muy alta resistividad. Simultáneamente, la lectura de tensión proporcionada por cada uno de ellos, se lleva a un voltímetro convencional que actúa como voltímetro diferencial. La corriente en la muestra se introduce por una fuente de tensión convencional y su medida se realiza con un tercer electrómetro KEITHLEY 600B. Con este conjunto instrumental, se pueden medir con gran precisión resistividades comprendidas entre 1 y $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.

Para el efecto Hall, el zócalo donde se halla situada la muestra, es introducido entre los polos de un imán permanente que proporciona una intensidad de campo magnético de 3,8 KG. Esta se determinó con un fluxmetro.

La tensión Hall se determina empleando el mismo sistema instrumental que para la resistividad solo que ahora, obviamente, los electrómetros de tensión se sitúan en contactos opuestos.

Los valores experimentales de la tensión Hall, para casi todas las muestras analizadas, estuvieron comprendidas entre 1 y 5 mV.

Como fuente de intensidad se utilizaron una fuente convencional para las muestras de baja resistividad y el electrómetro K600B para las de alta, ya que éste, en configuración de ohmetro, suministra corrientes bajas de una forma muy estable.

Se realizaron medidas de efecto Hall sobre películas con resistividades comprendidas entre 1 y $10^5 \Omega \cdot \text{cm.}$, no siendo posible realizarlas sobre las mas resistivas, dadas las fuertes oscilaciones espúreas que presentaba la tensión Hall.

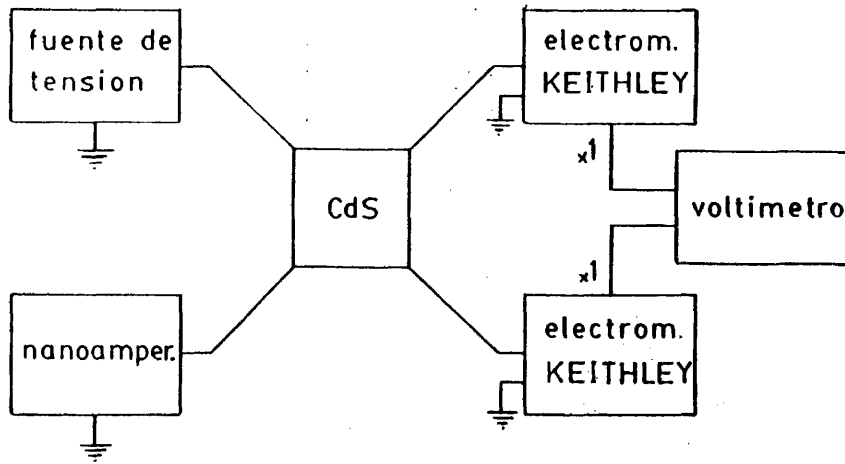
En la Fig. 5 se da un esquema de los dos sistemas instrumentales utilizados.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

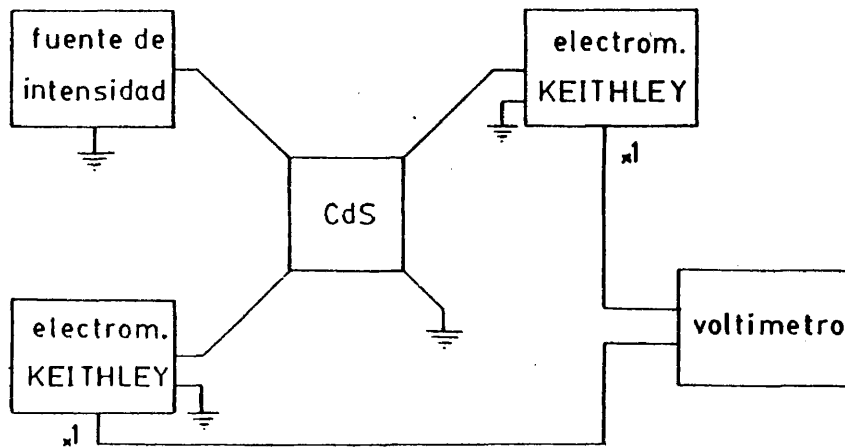
Tal y como se ha hecho en el Capítulo II, expondremos los resultados obtenidos sobre todas las propiedades físicas analizadas, separándolos para cada una de las variables de producción.

Estos fueron como en el Capítulo II los siguientes:

- Temperatura del portasustratos: $60^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}.$
- Tensión del blanco: 500 - 1600 Volt.
- Presión del gas de la descarga: 2 - 30 mTorr.
- Tensión de polarización del portasustratos: -200 - 0 Volt.



a) RESISTIVIDAD



b) EFECTO HALL

FIG. 5

III.1. Temperatura del Portasustratos.

En general, en todos los dispositivos en que puede emplearse el CdS en película delgada, se requieren junto a unas características electroópticas determinadas, una cristalinidad lo más elevada posible. Dado que las temperaturas de sustrato elevadas favorecen un crecimiento ordenado y por tanto una buena cristalinidad, hemos estudiado las propiedades físicas de las películas crecidas entre la temperatura ambiente y los 150°C. No se ha intentado subir esta temperatura debido a la gran reevaporación de material que ocurre. Esta es tal que puede llegar un momento en que la velocidad de reevaporación iguale a la de crecimiento, de forma que no se obtenga depósito.

Las condiciones de producción en que se realizaron las películas, fueron las siguientes:

Presión de trabajo: 5, 10 y 20 mTorr.

Tensión del blanco: 650 Volt.

Temperatura de crecimiento: 60°C - 300°C.

En todos los casos el portasustratos se mantuvo flotante. Debe destacarse que la temperatura de crecimiento se mide (Capítulo II) mediante un termopar situado en la superficie de un vidrio testigo colocado a tal efecto y responde a los efectos de calentamiento provocados por el calefactor exterior del sistema y por el propio plasma. Para el caso de 650 Volt. aplicados al blanco, el efecto de este último conduce a un calentamiento de 60 - 80°C, por lo que no pudieron realizarse experiencias por debajo de esta temperatura.

i) Estructura, cristalinidad y composición.

Independientemente de la temperatura de crecimiento, la estructura de las películas es hexagonal Wurtzita con indicios, en ocasiones, de fase cúbica en una proporción ínfima. En la Fig. 6 se presenta el diagrama de difracción de una película crecida a 5 mTorr, 650 Volt. y 160°C de temperatura de crecimiento.

La identificación de los máximos de difracción se realizó mediante las cartas A.S.T.M. Los resultados de tal identificación realizados sobre tres muestras representativas pueden verse en la Tabla I.

Película	Angulo	Intensidad relativa	Plano	Estructura
323 J (80°C)	12,41°	$3,7 \times 10^{-3} \%$	(1,0,0)	HEX
	13,26°	100 %	(0,0,2)	HEX
	14,11	$2 \times 10^{-2} \%$	(1,0,1)	HEX
	16,4	$8 \times 10^{-3} \%$	(2,0,0)	CUB
	18,32	$6 \times 10^{-3} \%$	(1,0,2)	HEX
	26,42	$2 \times 10^{-3} \%$	(2,0,1)	HEX
	27,31	$3 \times 10^{-2} \%$	(0,0,4)	HEX
324 J (160°C)	12,41	$4 \times 10^{-3} \%$	(1,0,0)	HEX
	13,26	100 %	(0,0,2)	HEX
	14,11	$4 \times 10^{-2} \%$	(1,0,1)	HEX
	16,4	$10^{-2} \%$	(2,0,0)	CUB
	18,32	$6 \times 10^{-3} \%$	(1,0,2)	HEX
	26,42	$3 \times 10^{-3} \%$	(2,0,1)	HEX
	27,31	$4 \times 10^{-2} \%$	(0,0,4)	HEX

Película	Angulo	Intensidad relativa	Plano	Estructura
326 J (220°C)	12,41°	$4 \times 10^{-3} \%$	(1,0,0)	HEX
	13,26	100 %	(0,0,2)	HEX
	14,11	$3 \times 10^{-3} \%$	(1,0,1)	HEX
	16,4	$10^{-2} \%$	(2,0,0)	CUB
	18,32	$5 \times 10^{-2} \%$	(1,0,2)	HEX
	26,42	$3 \times 10^{-3} \%$	(2,0,1)	HEX
	27,31	$6 \times 10^{-2} \%$	(0,0,4)	HEX

TABLA I

Puede observarse una fuerte orientación con el plano (0,0,2) paralelo al sustrato.

Estos resultados concuerdan estrechamente con los referidos en la bibliografía para películas de CdS producidas por pulverización R.F. (39) y por otras técnicas tales como evaporación (74).

El análisis de composición y de topografía superficial de cuatro películas producidas a 5 mTorr, 650 Volt. y 80, 150, 215 y 265°C, dió los siguientes resultados (Tabla II).

Película	T _{rec.}	T _{grano}	Cd(%)	S(%)	Cd/S
306 J	80°C	500 Å	50,04	49,40	1,013
405 J	150°C	500-1000	50,04	49,75	1,006
409 J	215°C	1000-3000	49,80	49,19	1,012
413 J	265°C	2000-4000	50,05	49,61	1,010

TABLA II



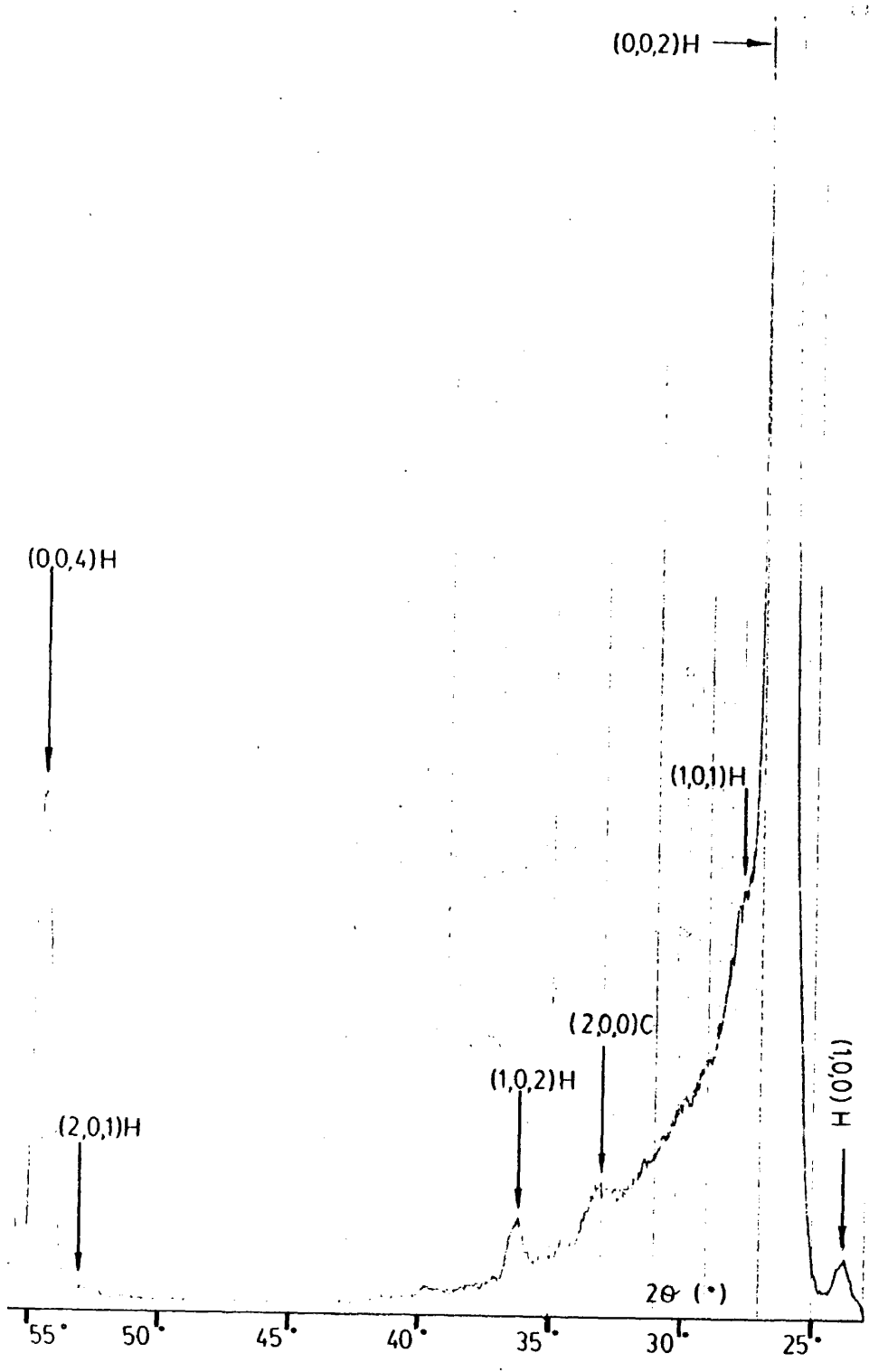


FIG. 6

Puede observarse un aumento sustancial del tamaño de grano cuando aumenta la temperatura de crecimiento. Este resultado concuerda con la teoría expuesta en el Capítulo II en el sentido de que cuanto mayor es la temperatura de crecimiento, la nucleación es más ordenada y el tamaño de grano por tanto, superior.

La composición, dentro del margen de sensibilidad de nuestro método de análisis, es estequiométrica, existiendo siempre una diferencia en torno al 1% entre el 100% y la suma de los porcentajes correspondientes al cadmio y al azufre. Esta cantidad, cuya naturaleza no ha podido ser esclarecida, podría corresponder a impurezas provenientes del gas de la descarga absorbidas por la película, tales como argón, oxígeno, etc.

ii) Propiedades ópticas.

En la Fig. 7 se presenta el coeficiente de absorción de una película crecida a 5 mTorr, 650 Volt. y 80°C de temperatura de crecimiento.

El frente de absorción es brusco en la zona próxima a la absorción fundamental del CdS (510 nm.).

El coeficiente de absorción no se vio modificado en el margen de temperaturas estudiado. La representación de α^2 frente a la energía del haz incidente y la extrapolación del tramo recto de esta representación al valor de $\alpha = 0$, conduce a un valor del "gap" óptico de 2,31 eV. (Fig. 8). Este valor es idéntico al encontrado en otras películas policristalinas de CdS (79).

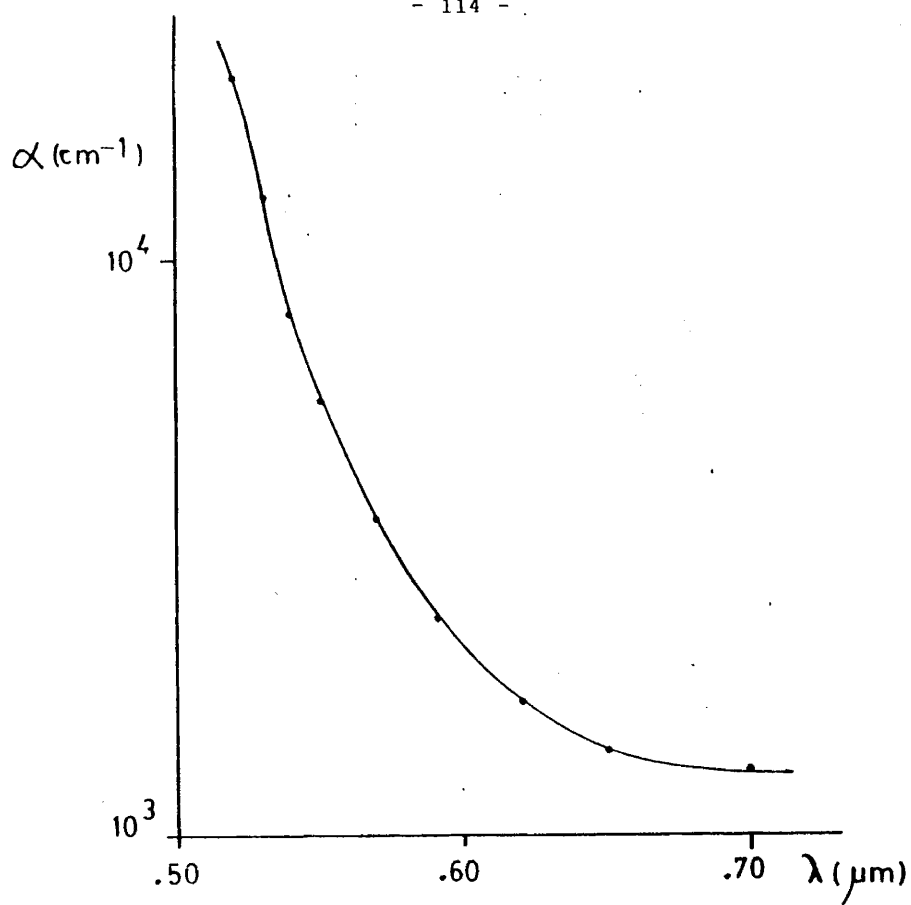


FIG. 7

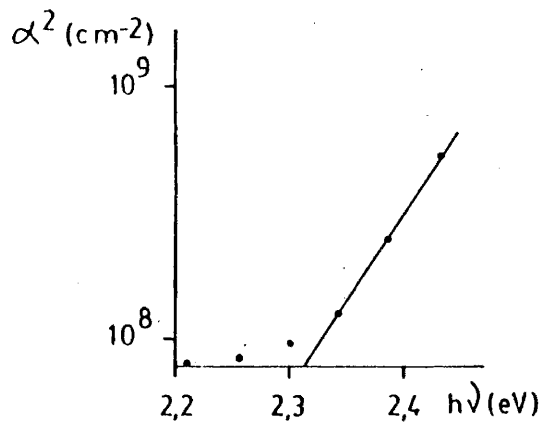


FIG. 8

iii) Propiedades eléctricas.

El comportamiento de la resistividad con la temperatura para películas producidas a 5, 10 y 20 mTorr y 650 Volt. de tensión de blanco en función de la temperatura de crecimiento se presenta en la Fig. 9.

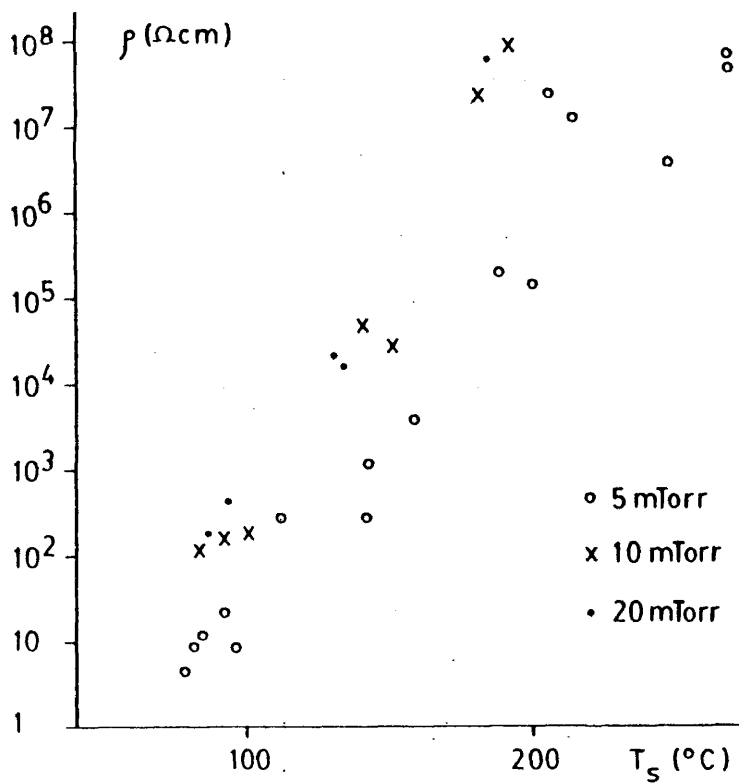


FIG. 9

Se observa un fuerte aumento de la resistividad conforme aumenta la temperatura de crecimiento, para las tres presiones.

Las medidas de efecto Hall, que como ya hemos indicado, solo pudieron hacerse sobre películas cuya resistividad no excede

a 10^5 $\Omega \cdot \text{cm}$., se realizaron por tanto sobre aquellas muestras cuya temperatura de crecimiento no excedió a 150°C . La movilidad, deducida de esas medidas, se representa en la Fig. 10.

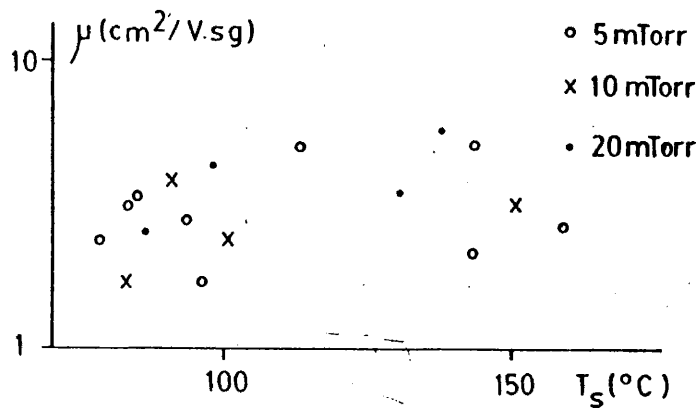


FIG. 10

Como se puede apreciar, en ese margen de temperaturas la movilidad permanece constante entre unos valores de 2 y 6 $\text{cm}^2/\text{Volt}\cdot\text{sg}$. Estos valores, contrastan fuertemente con el del material bloque ($340 \text{ cm}^2/\text{Vol}\cdot\text{sg}$.) y son típicos de materiales policristalinos (80).

Por tanto, el aumento de resistividad debe asociarse a una disminución en la concentración de portadores libres, que pasa de ser $\approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a 80°C a $\approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ a 150°C . Puesto que las temperaturas más elevadas de crecimiento conducen a cristalinidades superiores y por tanto a movilidades mayores, parece lógico extrapolar estos resultados hasta 250°C de forma que a esas temperaturas la concentración de portadores libres será una cantidad aún mucho más pequeña.

Este es un resultado observado con frecuencia en películas delgadas de CdS producidas tanto por pulverización R.F. (81),

como por otras técnicas tales como evaporación térmica (82).

Puesto que no se ha introducido ningún elemento extraño durante el crecimiento, la disminución en la concentración de portadores sólo puede deberse a modificaciones en la composición de la película. La dinámica del proceso es la siguiente:

El proceso de pulverización es, en esencia, un proceso de erosión del blanco átomo por átomo (31). El transporte de átomos de cadmio y de azufre es prácticamente idéntico (Capítulo II), de forma que la llegada de átomos al sustrato se hace en proporciones similares a las del blanco, es decir, estequiométricas. Por lo tanto, la composición del depósito resultante estará gobernada fundamentalmente por los procesos que ocurren en el sustrato.

A temperaturas de crecimiento bajas, en el sustrato se originan moléculas de CdS y se favorece la reevaporación del elemento más volátil del compuesto, azufre, debido a su bajo punto de fusión (119°C) frente al del cadmio (264°C), por lo que las películas resultantes poseerán en general un exceso de cadmio que las hace conductoras.

A temperaturas de crecimiento elevadas, en el sustrato siguen originándose moléculas de CdS, pero ahora la energía térmica que éste comunica a las partículas que no han reaccionado es suficiente como para impedir su condensación, tanto las de azufre como las de cadmio. En este margen de temperaturas por lo tanto, se formará CdS estequiométrico con poca probabilidad de reevaporarse (punto de fusión = 900°C) y se "limpiará" el mismo de cualquier exceso de componente metálico. En estas condiciones, la densidad de portadores libres será muy baja y la resistividad por tanto, elevada. La transición entre un estadio y otro es, lógicamente, progresiva y dependiente de la temperatura de crecimiento.

La concentración de portadores libres presentes en las películas de baja resistividad, está entorno a $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Estos sólo pueden provenir de átomos de cadmio en exceso sobre la composición estequiométrica.

Si suponemos que cada átomo de cadmio en exceso contribuye a la conducción con un electrón, la cantidad de cadmio necesaria para obtener las concentraciones de portadores indicadas sería, teniendo en cuenta que la densidad del CdS es $1,1 \times 10^{23} \text{ átomos/cm}^3$, de 0,001 - 0,0001% sobre la composición del material estequiométrico. Evidentemente, para concentraciones de portadores inferiores, la cantidad de cadmio en exceso en el material, será aún más baja.

La técnica de análisis de composición utilizada por nosotros tiene una sensibilidad de 2 - 3% por lo que las cantidades indicadas son imposible de detectar.

Aún en el caso de que no todos los átomos de cadmio sean eléctricamente activos, sería necesario que sólo entre 1 de cada 1000 y 1 de cada 10000 fuera activo para poder detectarse. La actividad eléctrica en películas delgadas suelo situarse entre el 1 y el 10%, cantidades que, llevadas al razonamiento anterior, nuevamente nos darían concentraciones de cadmio en exceso imposibles de detectar.

Este razonamiento es habitual en la bibliografía (83). Desafortunadamente, no tenemos acceso a ninguna técnica de análisis cuantitativo con la suficiente resolución como para confirmar nuestras hipótesis.

III.2. Tensión del Blanco.

La influencia de la tensión del blanco sobre las propiedades físicas del material obtenido se ha estudiado a 5, 10 y 20 mTorr de presión de trabajo, con valores de la misma comprendidos entre 500 y 1600 Volt. Las demás variables del sistema no se modificaron.

i) Estructura, composición y cristalinidad.

La estructura y la composición del material no se vieron afectadas en modo alguno por esta variable, siendo los resultados obtenidos completamente análogos a los del apartado anterior.

Por el contrario, la cristalinidad resultó modificada. En las Fig. 11 y 12 se observan dos micrograffias de dos películas obtenidas a 5 mTorr y 650 y 1600 Volt. de tensión de blanco, respectivamente.

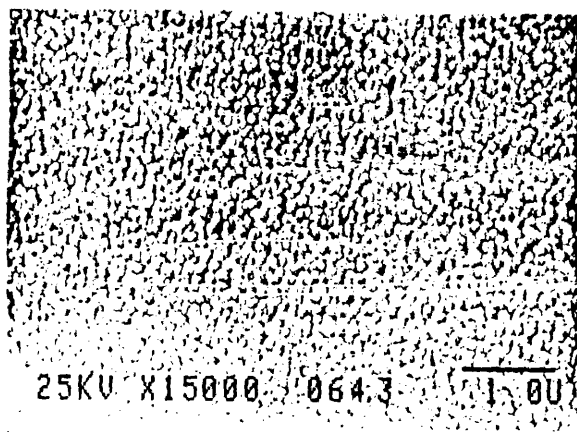


FIG. 11

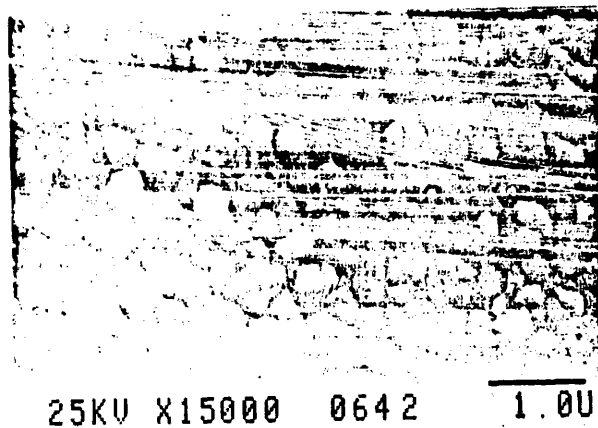


FIG. 12

El tamaño de grano, deducido de las mismas varía de 500 Å en el primer caso a 2000-3000 Å en el segundo y se debe (Capítulo II) a la superior temperatura de crecimiento de la película crecida a 1600 Volt. (200 - 220°C).

ii) Propiedades eléctricas.

La resistividad frente a la tensión del blanco, para las tres presiones estudiadas, es tanto más elevada cuanto mayor es el valor de dicha tensión (Fig. 13).

La similitud de este resultado con el obtenido a temperatura de crecimiento variable es notable.

La movilidad no se vió modificada apreciablemente por esta variable (Fig. 14). Como en el caso anterior, ésta permanece entre 2 y 6 cm²/Vol.sg.

La tensión del blanco acelera los electrones secundarios emitidos por éste y los envía hacia el sustrato donde liberan su energía en forma de calor. Cuanto mayor es la tensión, mayor es la energía que adquieren éstos y por tanto, mayor calentamiento provocarán en el sustrato.

La medida de la temperatura que alcanzan los sustratos por estar en contacto con el plasma, se ha hecho siguiendo el método descrito en el Capítulo II y el resultado obtenido es el siguiente (Fig. 15):

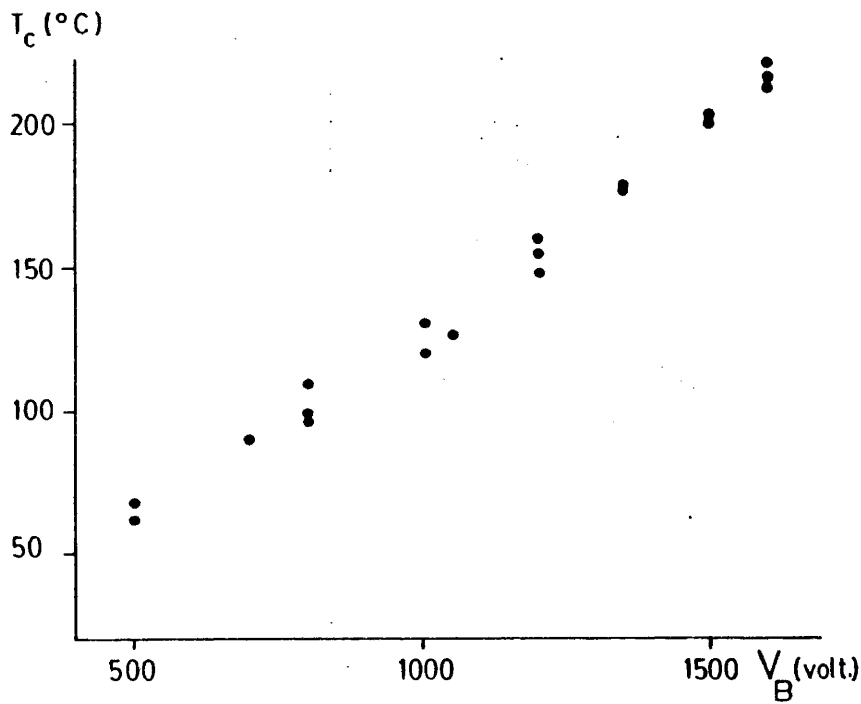


FIG. 15

Análogamente a 10 y 20 mTorr se obtuvieron valores idénticos, por lo que no se representan.

Si ahora representamos la resistividad frente a la temperatura de crecimiento (deducida de los datos presentados en la Fig. 15), se obtienen los resultados que se presentan en la Fig. 16.

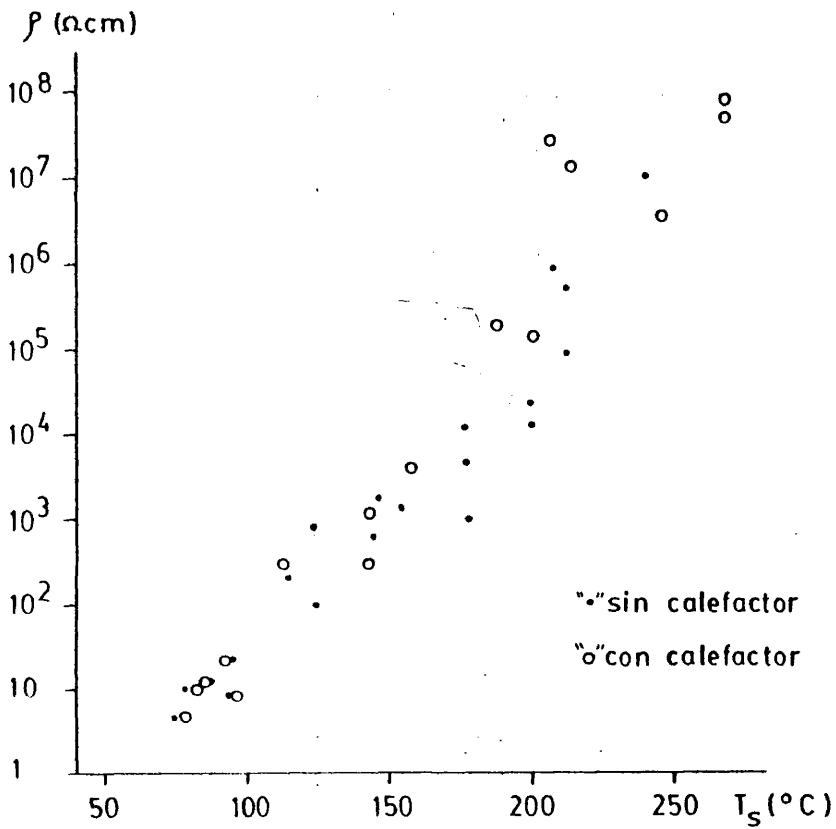


FIG. 16

En ella se han representado también los valores de resistividad obtenidos a 5 mTorr de presión, y 650 Volt. de blanco cuando se varía la temperatura de crecimiento a través del calefactor del sistema. Como se puede apreciar, la coincidencia dentro del margen de dispersión, es excelente.

En consecuencia, concluimos que el efecto que tienen la tensión del blanco y la temperatura de crecimiento es bajo todos los puntos de vista, totalmente análoga (84).

Relaciones formalmente idénticas a las aquí expuestas, se han encontrado en la caracterización de otros sistemas y otros materiales notablemente diferentes al CdS (85) lo que confirma la generalidad de nuestros resultados.

III.3. Tensión de Polarización del Portasustratos.

Cuando se aplica una tensión exterior al portasustratos, en él aparecen fenómenos de bombardeo y extracción similares a los del blanco aunque, evidentemente, de menor intensidad.

Junto a estos fenómenos, existen además otros específicos del sustrato e independientes de la polarización, de forma que el conjunto complica fuertemente su estudio.

El sustrato por tanto, se verá sometido a un bombardeo de iones provocado por la polarización exterior y de electrones, neutros energéticos, etc., por estar en contacto con el plasma. El efecto del bombardeo de dichas partículas sobre los sustratos y en particular el efecto de los iones ha sido revisado ampliamente (62), pero resulta difícil extraer conclusiones de carácter general. Cada combinación de material y condiciones de sustrato diferentes debe ser tratada de una forma individual. Sin embargo existen algunas propiedades comunes a todas las películas obteni-

das de esta forma, que se ven afectadas en mayor o menor grado por la polarización exterior. Estas son básicamente las siguientes: contaminación, composición y estructura.

- Contaminación.

La cantidad de gas residual absorbido por una película delgada durante su crecimiento, depende fundamentalmente de la presión parcial de dicho gas y de su probabilidad de permanencia en el sustrato, una vez que ha llegado a él.

En general, en un sistema de pulverización, el flujo de partículas (impurezas incluidas) que llegan al sustrato es fácilmente calculable y aproximadamente 10^{20} partículas.cm⁻².sg⁻¹.Torr⁻¹. La velocidad de depósito, expresada en número de partículas.cm⁻².sg⁻¹ es, suponiendo una velocidad de crecimiento de 1000 Å/min., aproximadamente 10^{15} .cm⁻².sg⁻¹, por lo que si existe en la cámara de descarga un gas residual cuya presión parcial esté entorno a 10^{-5} Torr, la velocidad de incorporación de impurezas a la película será del mismo orden que la del propio material extraído del blanco. Como se vió en el Capítulo II, para mantener los adecuados flujo y presión de gas de pulverización es necesario cerrar casi totalmente la difusora, por lo que en estas condiciones la presión en la cámara, medida con el vacuómetro de ionización está en torno a 2×10^{-5} Torr, por lo que el efecto de las impurezas sobre el crecimiento puede ser muy importante. Así pues, parece necesaria la aplicación de alguna técnica que minimice esta influencia. La polarización del portasustratos parece idónea para reducir la contaminación por partículas extrañas del depósito, pues mediante ella se logra la repulverización selectiva de esas partículas, siempre que su energía de enlace con el sustrato sea inferior a la del propio material base.

Se ha demostrado (86), que la fracción de partículas incorporadas en el sustrato de una determinada especie *i*, viene da-

da por:

$$f_i = \frac{\alpha_i N_i}{\alpha_i N_i + R}$$

fracción que, cuando se aplica una polarización exterior, se modifica de la forma:

$$f_i = \frac{\alpha_i N_i - (j/q)(s' - \beta)}{\alpha_i N_i - (j/q)(s' - \beta) + R}$$

donde α_i es el coeficiente de permanencia en el sustrato de la impureza i ; N_i es el flujo de partículas de la especie i que alcanza el sustrato en la unidad de tiempo; R es la velocidad de crecimiento; j la corriente de pulverización en el sustrato; s' el rendimiento de pulverización de la impureza i y β la corriente de pulverización en el sustrato debida a las propias impurezas que hayan sido ionizadas.

Esta sencilla teoría justifica de forma aceptable los resultados experimentales obtenidos en gran diversidad de materiales depositados mediante pulverización polarizada (86,87).

- Composición.

Si se depositan películas delgadas de compuestos de elementos con diferentes rendimientos de pulverización, la composición del depósito resultante puede diferir notablemente de la del blanco debido a las diferentes razones de extracción de cada uno de ellos una vez que han sido depositados y se bombardean con iones (88).

- Estructura.

La estructura cristalina del material depositado puede

verse sensiblemente modificada por la acción del bombardeo iónico, ya que éste puede provocar un fuerte daño estructural con el con siguiente deterioro de la cristalinidad del depósito (89).

Hemos estudiado la influencia de la polarización exterior del sustrato sobre las propiedades físicas de las películas de CdS, obtenidas en las siguientes condiciones:

Tensión del blanco: 650 Volt.

Presión del gas de la descarga: 5, 10 y 20 mTorr.

Tensión de polarización del sustrato: entre 0 y -200 Volt.

Debido a la limitación del sistema, cuando se trabaja en pulverización polarizada, no es posible encender el calefactor exterior del mismo, por lo que todas las películas fueron crecidas a temperatura ambiente.

i) Estructura, cristalinidad y composición.

La estructura no mostró variaciones con la tensión de polarización, salvo para las películas crecidas por encima de -110 Volt., en las que no se observó ningún máximo en el diagrama de difracción, asociándose tal efecto al fuerte daño estructural provocado por el bombardeo iónico, que hace que la película sea amorfa en estas condiciones.

El análisis de composición de tres películas producidas a 650 Volt. de tensión de blanco, 5 mTorr y tensiones de polarización de sustrato flotante, -50, -100 y -200 Volt. dió los resultados que se presentan en la Tabla III.

Película	Polarización portasustratos	Cd(%)	S(%)	Cd/S
306 J	flotante	50,04	49,4	1,013
428 J	- 50	49,49	49,54	0,999
430 J	-100	49,31	48,48	1,017
435 J	-200	48,48	49,57	0,978

TABLA III

Como en las variables de producción analizadas anteriormente, la composición de las películas es estequiométrica en el margen 2 - 3%.

ii) Propiedades ópticas.

El coeficiente de absorción de cuatro películas producidas a 5 mTorr y tensiones de polarización exterior flotante, -50, -110 y -200 se representa en la Fig. 17.

Análogamente, los resultados obtenidos para 10 mTorr de presión de trabajo y tensiones de polarización exterior flotante, -50 y -110 (problemas de acoplo de la descarga impidieron realizarlas para esta presión a -200 Volt.), se observan en la Fig. 18.

En ambos casos se observa que el frente de absorción se desplaza hacia longitudes de onda mayores (menores energías) al mismo tiempo que en la zona de transparencia ($\lambda > .6 \mu\text{m}$) el valor del coeficiente de absorción se hace tanto más elevado cuánto mayor es la tensión de polarización.

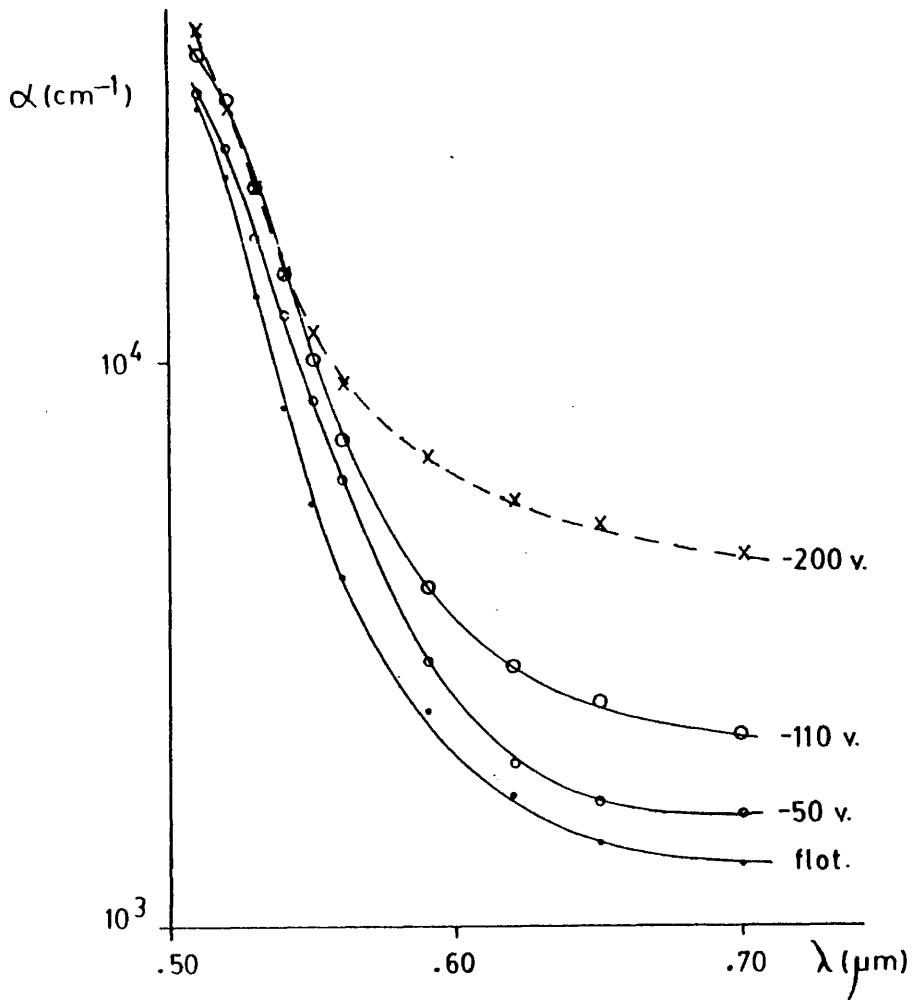


FIG. 17

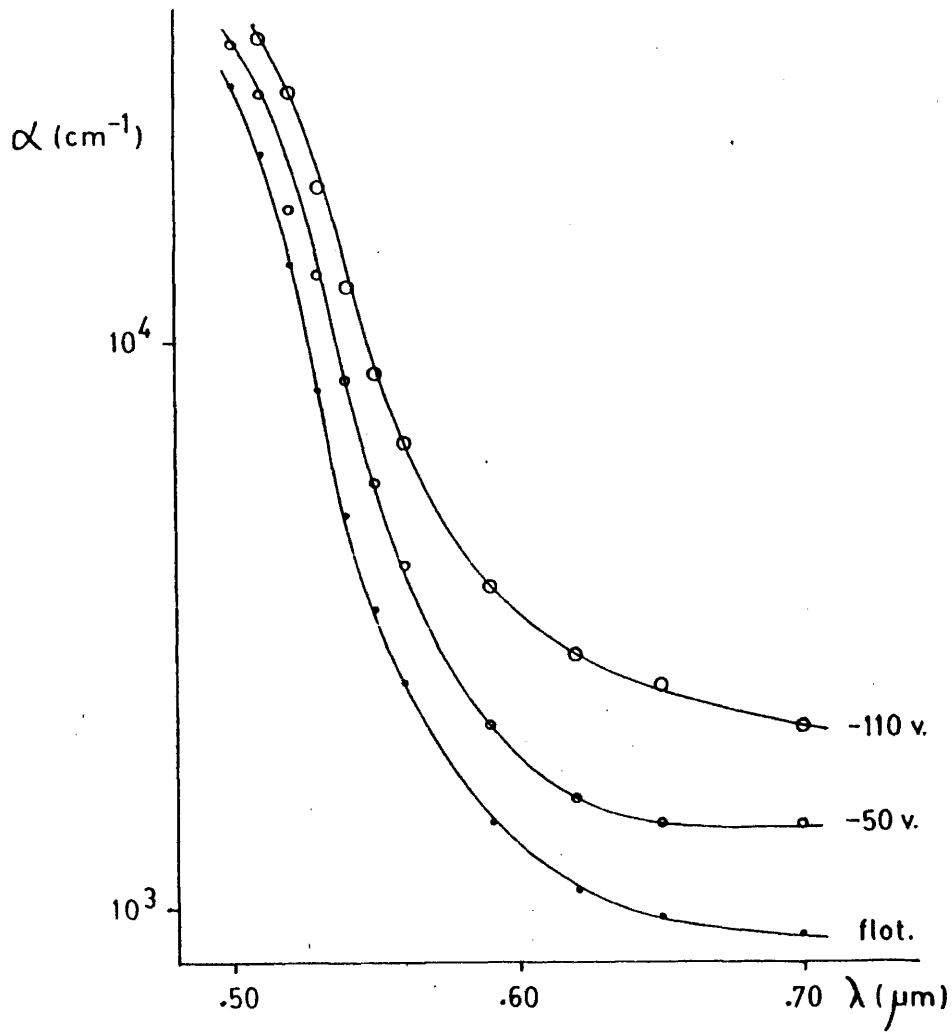


FIG. 18

El "gap" óptico, deducido a partir de la representación gráfica de la zona recta de α^2 frente a la energía para el valor $\theta = 0$, conduce a los resultados presentados en la Fig. 19.

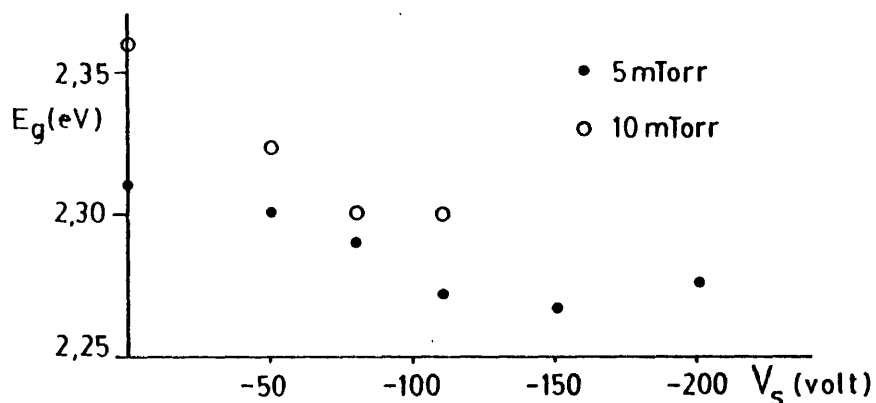


FIG. 19

Para ambas presiones, se observa una disminución del valor del "gap" conforme se eleva la polarización del portasustratos. Las diferencias observadas en los valores absolutos de éste con la presión se explicarán en detalle en el transcurso de este capítulo.

La justificación de estos resultados es clara a la luz del principal fenómeno que tiene lugar en el sustrato: el bombardeo de iones energéticos de Argon durante el crecimiento de la película. Este bombardeo trae como consecuencia la introducción de defectos de diverso tipo en la estructura cristalina de la película delgada. Habitualmente, éstos se comportan como estados localizados en el "gap" prohibido. Así, pueden aparecer transiciones entre las bandas y estos estados o entre los propios estados. En consecuencia, existe la posibilidad de transiciones de energía inferiores a las del "gap" y por lo tanto se posibilita una mayor absorción en la zona de transparencia del semiconductor. Además, estas transiciones, dan lugar a la aparición de un "gap" efectivo

inferior al del material cristalino (2,42 eV). La situación se ilustra en la Fig. 20.

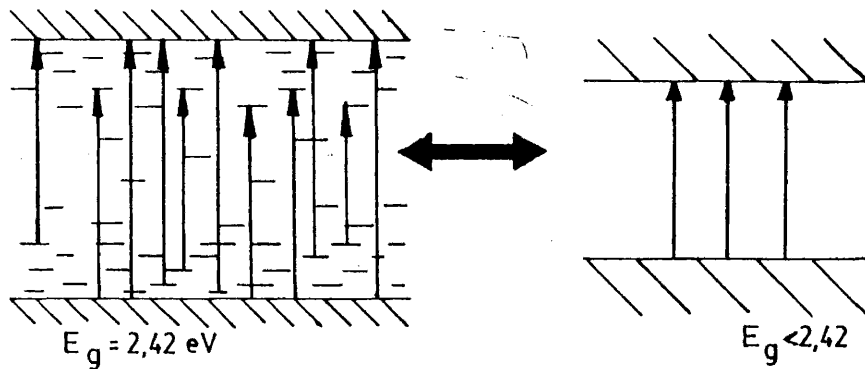


FIG. 20

J.H. Wohlgemuth y otros (90), en un estudio sobre las diferencias existentes en las características ópticas de películas delgadas de CdS policristalinas y amorfas, encuentran que, mientras que el material policristalino tienen un "gap" prohibido próximo al del monocristal (2,40 eV), el amorfo lo tiene mucho más reducido (1,87 eV). Nuestros resultados sugieren que el material tiene un carácter policristalino, tendiendo hacia el estado amorfo para valores de polarización del sustrato muy elevados, en buen acuerdo con los resultados de difracción de rayos X.

iii) Características eléctricas.

La resistividad de las películas crecidas a 5, 10 y 20 mTorr y 650 Volt. de tensión de blanco se presentan en la Fig. 21.

Puede observarse cómo la resistividad, para las películas crecidas a 5 mTorr, sube constantemente con la polarización exterior mientras que en las películas crecidas a 10 y 20 mTorr, ésta pasa por un mínimo situado entre -50 y -100 Volt., para volver a crecer a valores superiores de una forma similar a las de 5 mTorr.

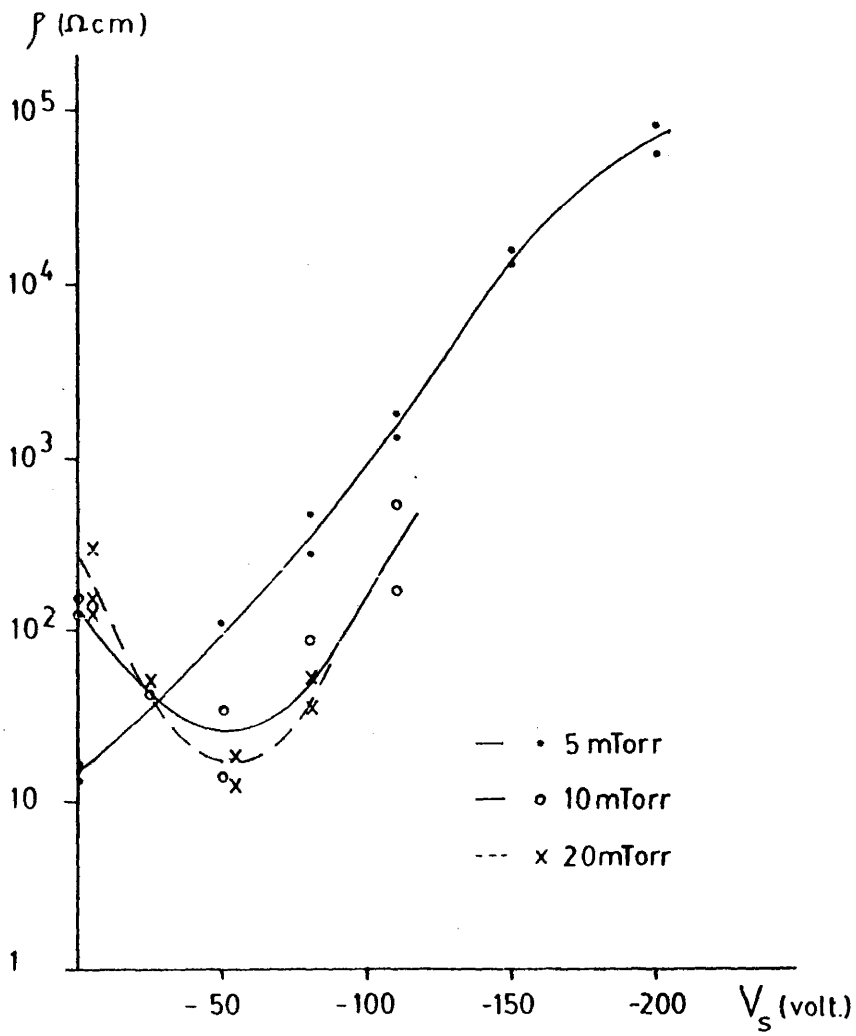


FIG. 21

La movilidad Hall, para las tres presiones estudiadas se representa en la Fig. 22.

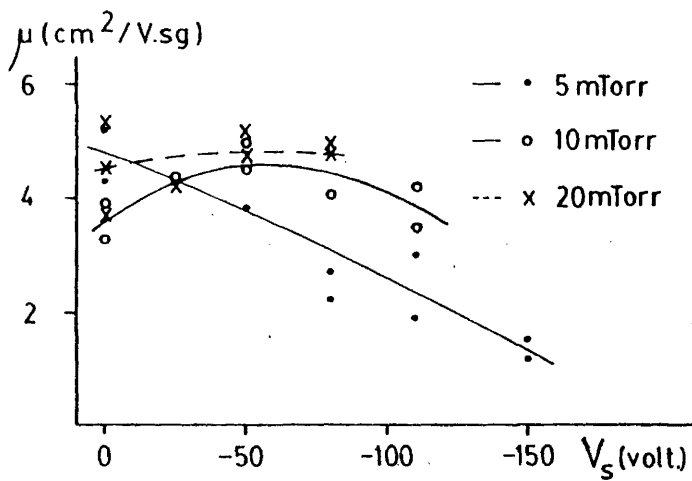


FIG. 22

En los tres casos, puede apreciarse una ligera disminución de la movilidad, siendo este efecto más acusado en las crecidas a 5 mTorr que en las restantes. La concentración de portadores, sigue un comportamiento que se presenta en la Fig. 23.

Del conjunto de todos estos resultados, se deducen los siguientes hechos:

- En las películas crecidas a 5 mTorr, el aumento de resistividad se debe a un descenso en el valor de la movilidad y en mayor medida de la concentración de portadores. Debido a los elevados valores de resistividad encontrados por encima de -150 Volt.

de polarización, no se han podido realizar medidas de efecto Hall para tensiones de polarización superiores a dicho valor.

- En las crecidas a 10 y 20 mTorr, mientras que la movilidad permanece prácticamente constante para todos los valores de polarización, la concentración de portadores sufre un ligero incremento entre cero y un valor situado en torno a -50 Volt., para descender a continuación a tensiones de polarización superiores.

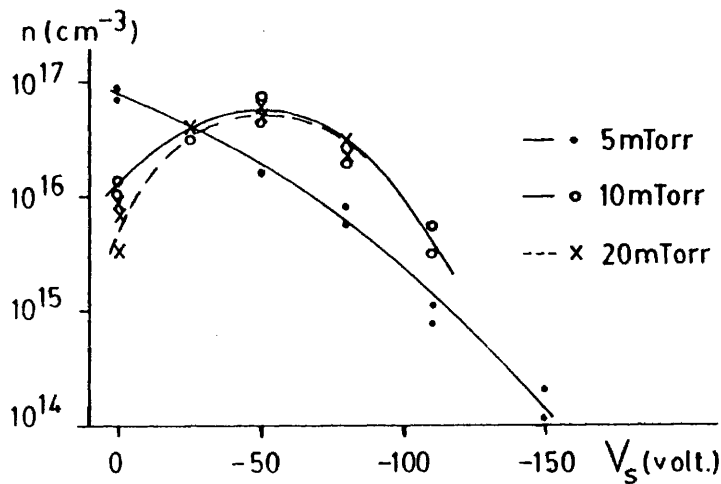


FIG. 23

Para justificar este conjunto de fenómenos, se ha de tener en cuenta que la tensión de polarización de los sustratos tiene siempre dos componentes: una debida a la tensión aplicada exteriormente, a la que se tiene acceso y que por tanto es controlable, y otra debida a la propia autopolarización que sufren los sustratos en función de la presión de trabajo. Efectivamente, todo cuerpo eléctricamente aislado y sumergido en el seno de un plasma, adquiere un potencial que es siempre inferior al del plasma y por

lo tanto sufre un fenómeno involuntario de autopolarización.

La causa de ésta es completamente análoga a la que justifica la polarización del blanco (Capítulo I): en un plasma, la movilidad electrónica es mucho mayor que la iónica debido a la gran diferencia de masa de ambos. Cualquier superficie, aislada eléctricamente, en el seno del plasma, recibirá un flujo de corriente electrónica siempre superior a la iónica. Esta superficie, que en nuestro caso es el sustrato de vidrio, no podrá recombinar el exceso de carga electrónica acumulada, de forma que deberá adquirir un potencial negativo tal que se igualen las corrientes de electrones y de iones. Ese potencial viene dado por (33):

$$V_{\text{autopol.}} = V_{\text{plasma}} - V_{\text{flot.}}$$

donde

$$V_{\text{plasma}} = K T_i \ln \frac{2}{q_i}$$

$$V_{\text{flot.}} = \frac{1}{2q} K T_e \ln \left(\frac{nm}{2M} \right)$$

T_i y q_i son respectivamente temperatura y carga iónica; T_e temperatura de electrones; m masa de electrones y M masa de iones.

De esta forma, los iones que penetran en la zona oscura del sustrato se verán acelerados hacia él por una polarización efectiva dada por:

$$V_{\text{eff.}} = V_{\text{autopol.}} + V_{\text{ext.}}$$

Mientras que el potencial del plasma es poco dependiente de las condiciones de la descarga ya que la temperatura iónica es prácticamente invariable y muy próxima a la ambiente, el potencial de autopolarización es fuertemente dependiente de esas condiciones a través

de la temperatura de electrones, parámetro directamente proporcional al recorrido libre medio de electrones y por lo tanto relacionado con la presión de trabajo. De esta forma, la tensión de autopolarización y por lo tanto la efectiva son dependientes de las presiones de trabajo de la descarga.

Podemos hacer una estimación teórica del valor de la tensión de autopolarizaciones de la siguiente forma:

La temperatura iónica podemos estimarla en torno a 100°C (66). Por lo tanto, la tensión del plasma es, de acuerdo a su expresión, 1,1 Volt. positivos respecto al nivel de cero.

La tensión de flotación puede estimarse si se conoce el valor de la temperatura de electrones que es notablemente superior a la de iones y situado habitualmente en torno a las decenas de eV, en particular si la presión de trabajo es muy reducida. Cuantitativamente, esta temperatura puede conocerse a partir de la expresión dada por Von Engel (91):

$$T_e = \frac{E \cdot \lambda_e}{\sqrt{4m/M}}$$

donde λ_e es el recorrido libre medio de electrones, dependiente por tanto de la presión del gas de la descarga (Tabla I, Capítulo II), E es la magnitud del campo eléctrico en la zona del plasma, estimada por L. Holland (92), en torno a 10-20 V./cm. y m y M son nuevamente masa del electrón y del ión. De esta forma, la tensión de autopolarización puede calcularse a partir de los valores de las tensiones del plasma y de la deflotación. Dicho cálculo se ha realizado y los valores obtenidos se representan en la Tabla IV.

Esos valores coinciden aceptablemente bien con los referidos por R.E. Jones (93), que midieron la tensión de autopolarización en unas condiciones de descarga similares a las nuestras.

Presión (mTorr)	V _{autopol.} (Volt.)
2	-36
5	-28
10	- 7
20	- 4
30	- 3

TABLA IV

Por lo tanto, al valor de la polarización exterior aplicada a los sustratos, se debe añadir en todos los casos el de autopolarización correspondiente a la presión de trabajo a la que se realizan las películas. Esta polarización total σ efectiva, suma de la exterior y de la de autopolarización, será la responsable de todas las propiedades físicas de las películas producidas de esta forma.

En la Fig. 24 se representa la resistividad de las películas producidas a presiones de 5, 10 y 20 mTorr frente a la polarización efectiva. Análogamente en la Fig. 25 se representa el valor de la movilidad frente a dicha polarización.

Puede comprobarse que en ambos casos los parámetros eléctricos se ajustan perfectamente a un único comportamiento independiente de la presión, de forma que ésta última sólo afecta al valor de la tensión de autopolarización. Llegamos por tanto a la conclusión de que el efecto de la presión de trabajo y el de la polarización del portasustratos son totalmente análogos. Esto se verá plenamente confirmado en la siguiente sección de este mismo capítulo.

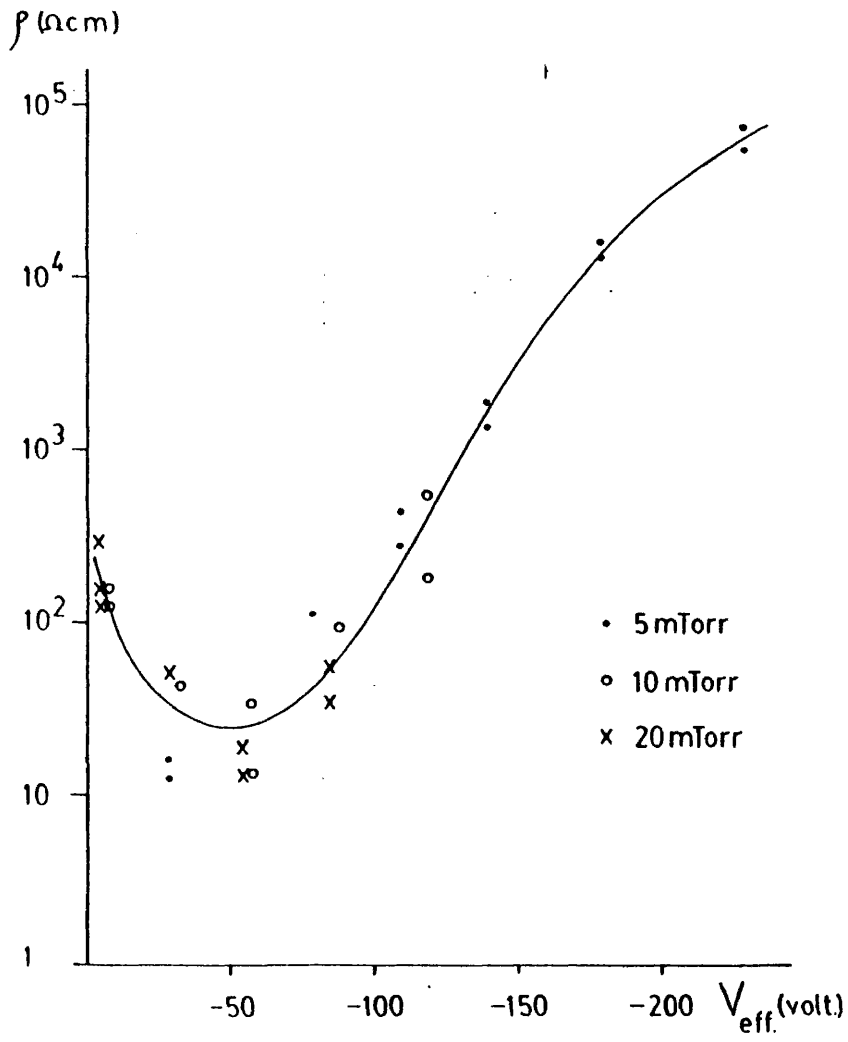


FIG. 24

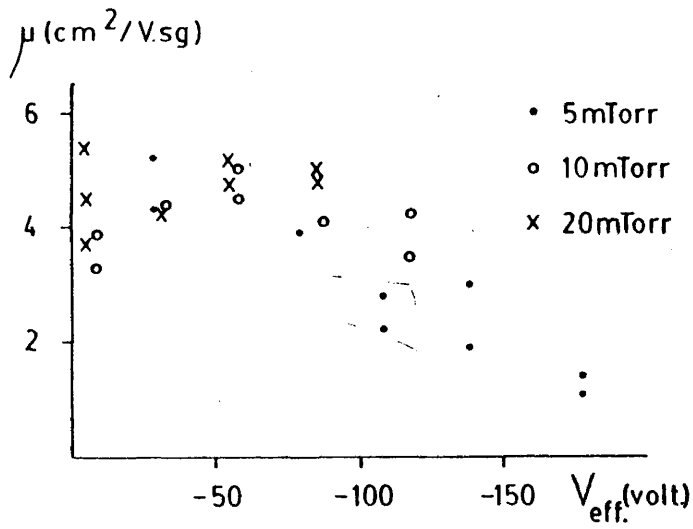


FIG. 25

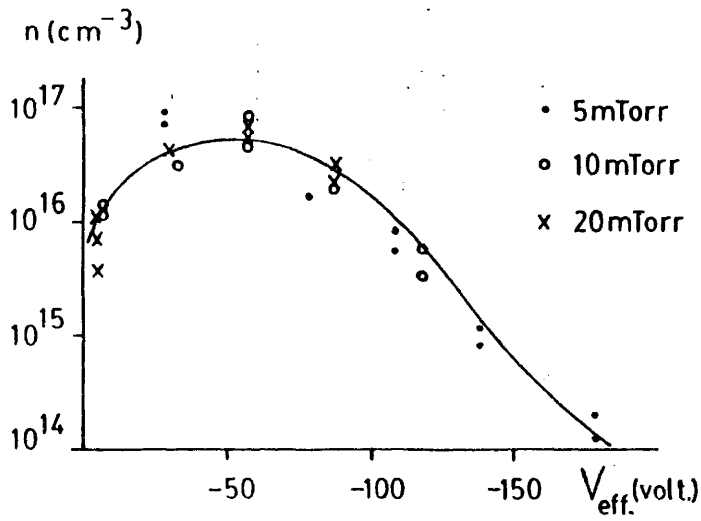


FIG. 26

La existencia de un mínimo en el valor de la resistividad, para valores de polarización efectiva comprendidos entre -20 y -60 Volt., se asocia a un aumento en la concentración de portadores libres para estas polarizaciones (Fig. 26) dada la casi nula variación de la movilidad en todo el margen de polarizaciones efectivas estudiadas. Este aumento de portadores lo asociamos a una repulverización selectiva de las impurezas absorbidas en el sustrato durante el crecimiento, que pueden afectar notablemente al valor de dicho parámetro, en particular si la impureza es oxígeno ya que éste actúa en CdS como trampa de electrones libres (94).

Los valores superiores de la resistividad para tensiones de polarizaciones inferiores a -20 Volt. los asociamos a la desaparición del bombardeo iónico de forma que desaparece la repulverización de impurezas. A tensiones superiores a -60 Volt. también se observa un incremento en el valor de la resistividad que podemos asociarlo al fuerte daño estructural provocado en esas películas por el bombardeo iónico, cada vez más energético, y que provoca por tanto un deterioro de la cristalinidad y lógicamente un progresivo incremento en el valor de la resistividad.

III.4. Presión del Gas de la Descarga

La presión del gas que mantiene la descarga puede afectar notablemente a las propiedades físicas del material depositado (95). Se ha realizado el estudio de esta variable entre valores de la misma comprendidos entre 2 y 30 mTorr y en base a las argumentaciones indicadas en el Capítulo II, al variar la presión mantuvimos constante la tensión del blanco, realizando la caracterización para cuatro valores de la misma: 500, 650, 900 y 1100 Volt.

i) Estructura, cristalinidad y composición.

En el análisis de los diagramas de difracción de Rayos X

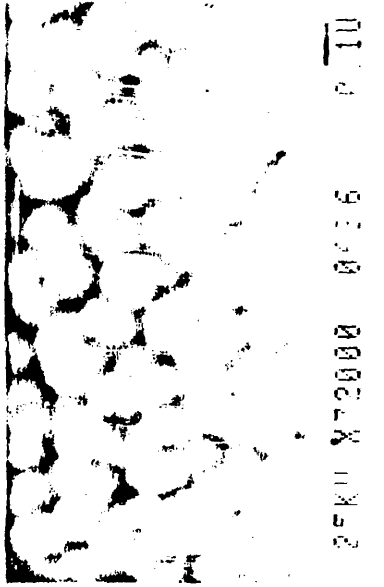
realizados para 5 películas crecidas a 2, 5, 10, 20 y 30 mTorr, no se observaron diferencias significativas entre ellas, siendo la estructura y la orientación idénticas en las cinco presiones de trabajo: hexagonal Wurtzita, con orientación preferente en el plano (0,0,2).

En la Fig. 27 presentamos las micrografías correspondientes a películas realizadas a 5, 10, 20 y 30 mTorr. No se presenta para 2 mTorr, pues en este caso no fue posible resolver ninguna estructura superficial. El tamaño de grano, deducido de estas observaciones está comprendido entre 500 Å para 5 mTorr y 1000 Å para presiones superiores. Su valor, para la presión de 2 mTorr, se dedujo de la semianchura del pico de difracción de máxima intensidad del diagrama de difracción de Rayos X y conduce a un valor en torno a 200 Å, límite de resolución del microscopio de barrido, lo que justifica que no aparezca estructura superficial alguna para esta presión.

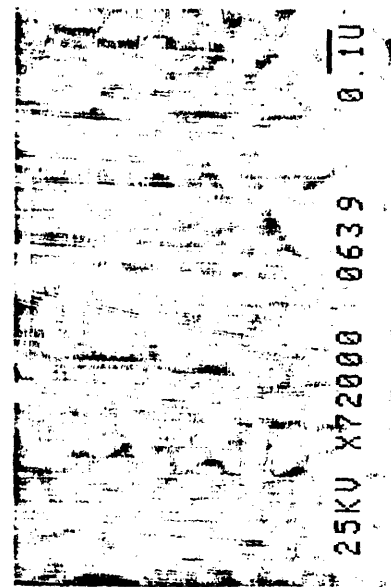
Puede observarse, como la "compacidad" del material va desapareciendo conforme el valor de la presión se eleva pasando de una estructura granular compacta a 5 y 10 mTorr, a una estructura menos resuelta para las presiones superiores, en la que puede apreciarse tanto una mayor irregularidad del grano cristalino como una mayor porosidad del material, en acuerdo con otros resultados (32).

Esta porosidad elevada cabe asociarla a una superior incorporación de Argon para la película, debido a la elevada presión de trabajo y a la minimización del efecto de bombardeo iónico para estas presiones ya que el potencial de autopolarización es un valor muy reducido (sección III.3 de este mismo capítulo) que por tanto anula el efecto de "limpieza" que éste lleva asociado.

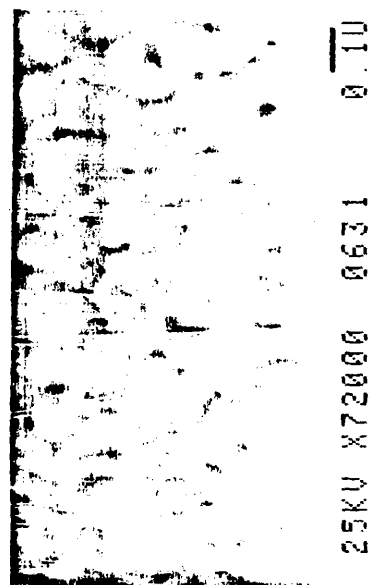
Cuando estas inclusiones son eliminadas comunicándoles una cierta energía de activación térmica a través del calefactor



a) 5mTorr



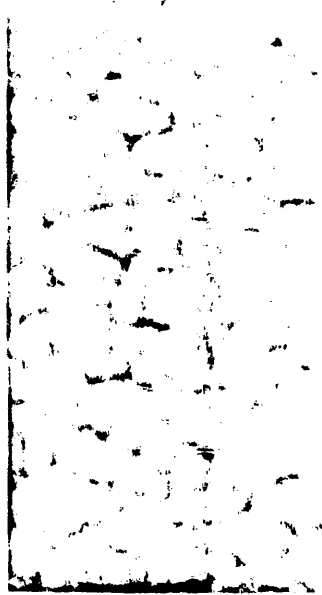
b) 10mTorr



c) 20mTorr

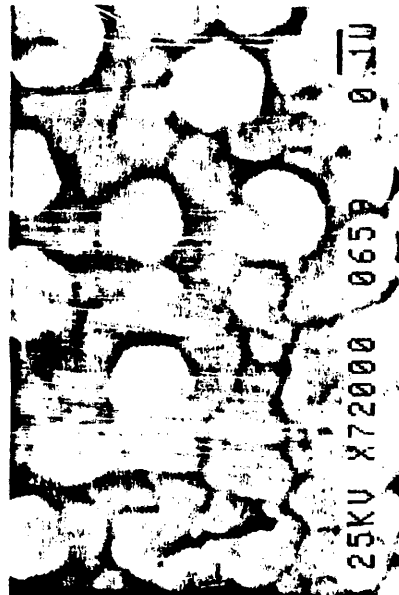
d) 30mTorr

FIG. 27



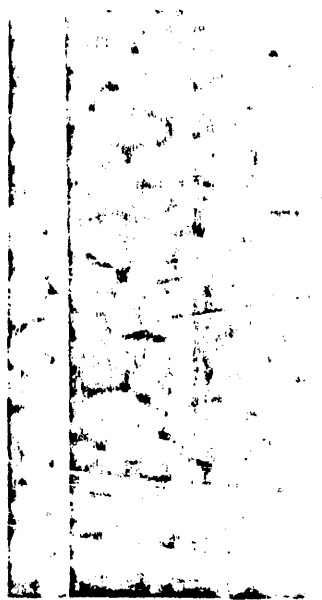
25KV X72000 0636 0.1U

b) 30mTorr, 60°C



25KV X72000 0658 0.1U

d) 30mTorr, 200°C



25KV X72000 0635 0.1U

a) 20mTorr, 60°C



25KV X72000 0650 0.1U

c) 20mTorr, 200°C

FIG. 28

exterior del sistema, que puede reevaporarlas del sustrato, se vuelve a posibilitar la formación de estructuras con granos bien resueltos y homogéneos (Fig. 28). Puede observarse como las películas crecidas a 200°C (c,d) tienen un tamaño de grano superior a los 1000 Å.

La composición de las películas en función de la presión a la que fueron realizadas se analizó para 2, 5 y 10 mTorr, obteniéndose los resultados que se detallan en la Tabla V.

Película	Presión	Cd(%)	S(%)	Cd/S
376 J	2	50,06	41,11	1,003
306 J	5	50,04	49,40	1,013
394 J	10	49,78	49,10	1,014

TABLA V

Como se puede apreciar la composición es similar para las tres presiones y en todo caso, estequiométrica.

ii) Propiedades ópticas.

En la Fig. 29 se representa el coeficiente de absorción de 5 películas producidas a 2, 5, 10, 20 y 13 mTorr, manteniendo la tensión del blanco en los cinco casos a 650 Volt.

Puede observarse un progresivo desplazamiento del frente de absorción hacia energías superiores (longitudes de onda menores) conforme sube la presión del trabajo, siendo ese desplazamiento prácticamente inapreciable para 10, 20 y 30 mTorr. Además, la absorción en la zona de transparencia es tanto más elevada cuánto menor

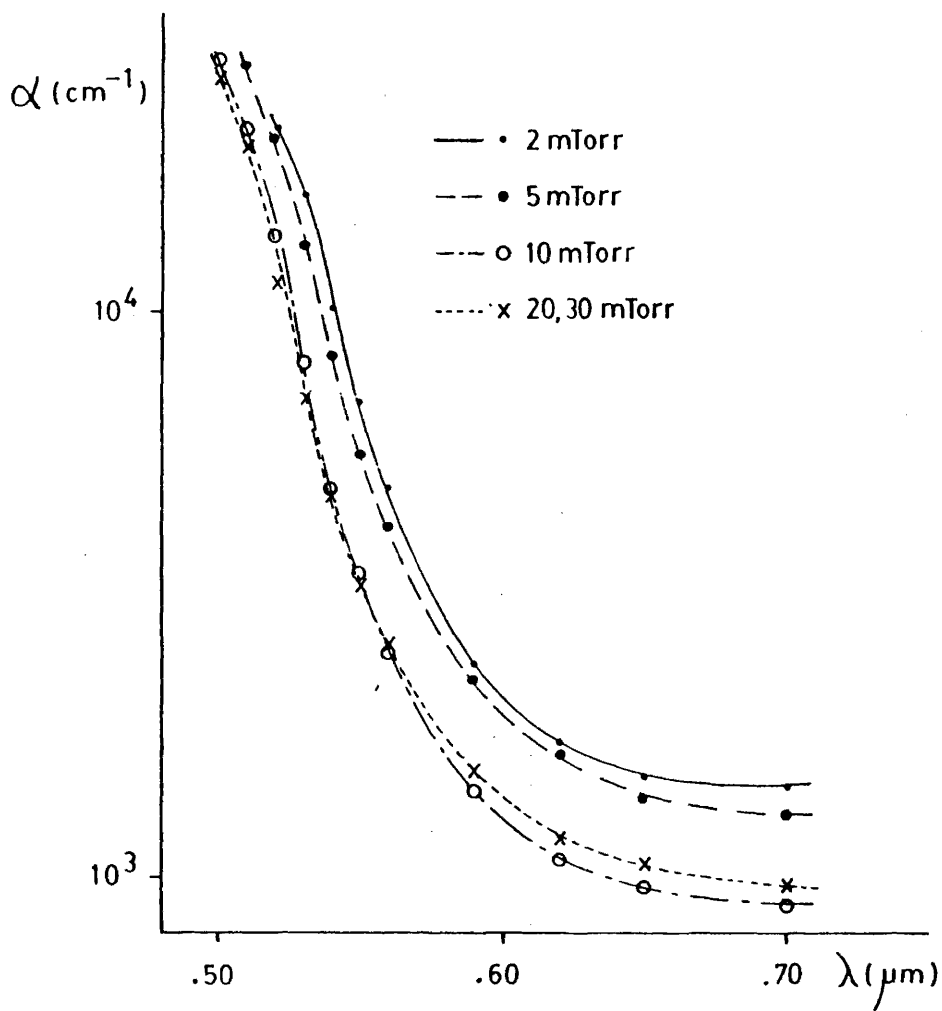


FIG. 29

es la presión de trabajo.

El "gap" óptico se representa en la Fig. 30 para las cinco presiones analizadas.

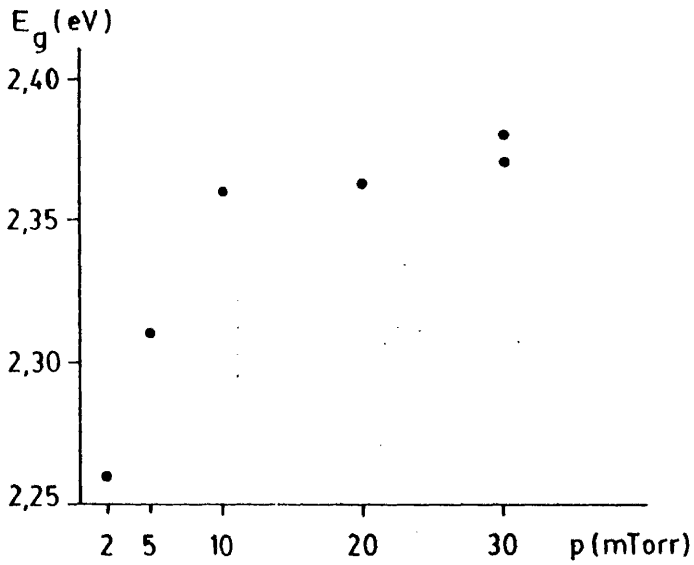


FIG. 30

Se observa una variación del valor del mismo desde 2,26 eV hasta 2,38 eV, siendo casi independiente de la presión por encima de 10 mTorr.

Respecto a la parte real del índice de refracción, ésta presenta una forma de variación similar a la referida para el material bloque (96), pero en valor absoluto inferior al mismo (Fig. 31).

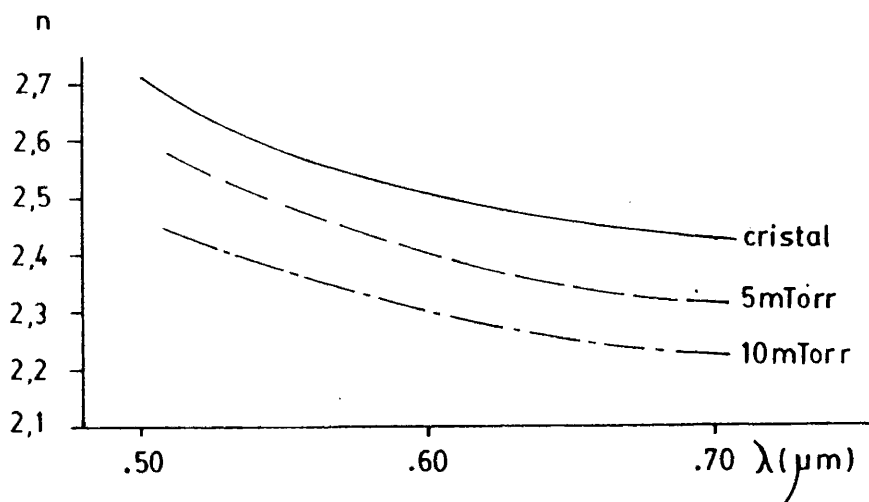


FIG. 31

Esta diferencia en los valores absolutos entre el monocristal y las películas delgadas se debe a una menor densidad de estas últimas (90). Además, puede apreciarse como el valor de n para 10, 20 y 30 mTorr es inferior al de 5 mTorr, lo que confirmaría la superior porosidad de las películas crecidas a altas presiones y por lo tanto de densidad menor que el material bloque. Esta menor densidad puede asociarse a la incorporación de partículas provenientes del gas de la descarga tales como argón, oxígeno, etc., que en cualquier caso son de peso atómico inferior a la molécula de CdS. Debido a su naturaleza, éstas han sido imposibles de detectar mediante el método de microsonda.

El progresivo desplazamiento del frente de absorción hacia energías inferiores y la consiguiente reducción del "gap" óptico, conforme disminuye la presión de trabajo, se justifica en base a argumentos idénticos a los empleados en el apartado anterior de este mismo capítulo. Efectivamente, el valor de la tensión de autopolarización de los sustratos es tanto más negativo cuanto

menor es la presión de trabajo. Esto provoca un bombardeo iónico de las películas, fuertemente energético, que origina multitud de defectos en el semiconductor y por lo tanto, reduce el valor de su "gap" óptico. En este sentido, el progresivo deterioro de la cristalinidad conforme disminuye la presión de trabajo, confirma plenamente estos argumentos.

iii) Propiedades eléctricas.

La resistividad de películas obtenidas a dos tensiones de blanco diferentes (650 y 1100 Volt.) se presenta en la Fig. 32.

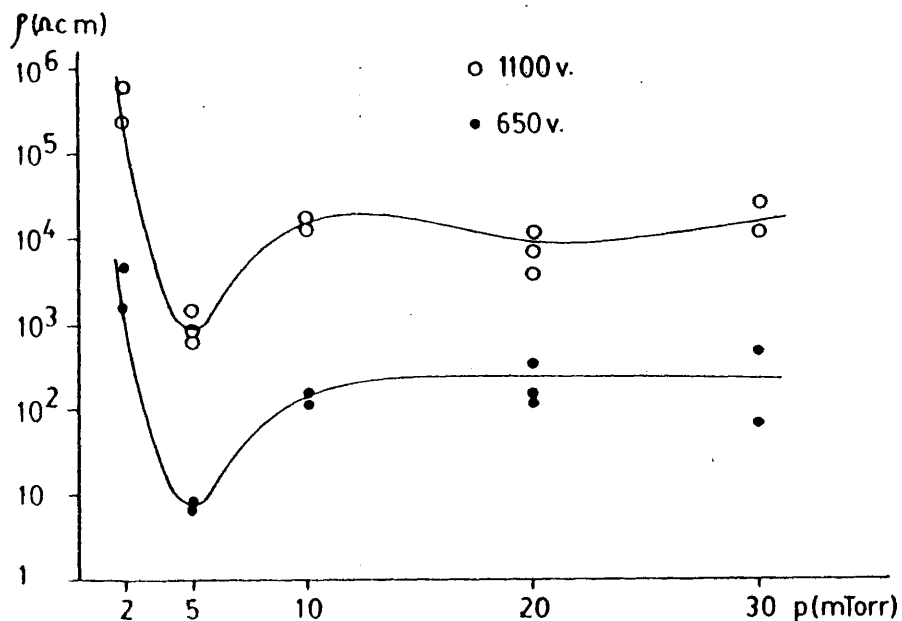


FIG. 32

Puede apreciarse un mínimo en el valor de la resistividad para las dos tensiones del blanco situado a 5 mTorr; una fuerte subida en el valor de la misma para 2 mTorr y una débil subida seguido de una saturación para las presiones de 10 mTorr en adelante.

Para otras dos tensiones de blanco analizadas (500 y 900 Volt.), el comportamiento resulta formalmente análogo.

La movilidad, deducida del efecto Hall, toma los valores representados en la Fig. 33.

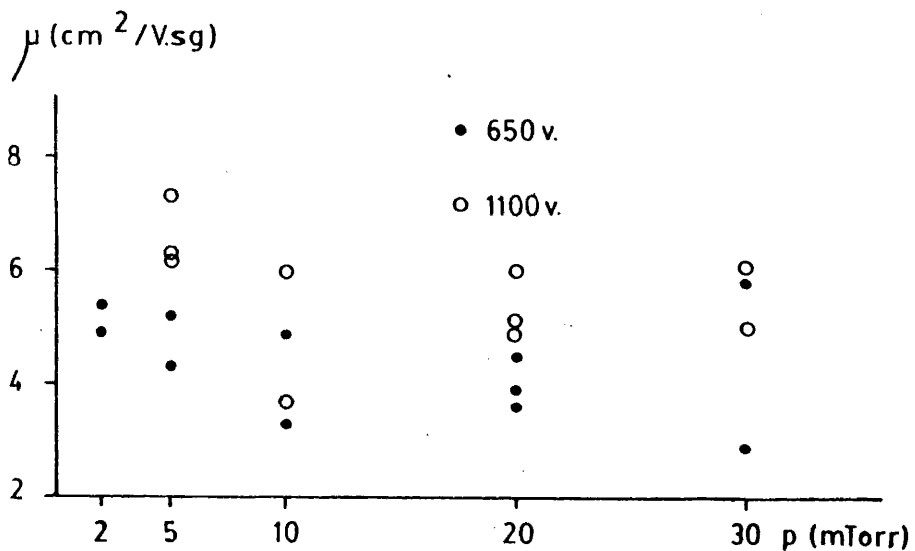


FIG. 33

Por lo tanto, las variaciones de resistividad son debidas exclusivamente a variaciones en la concentración de portadores. Nuevamente, estos resultados pueden justificarse en base a la autopolarización que adquieren los sustratos en función de la presión a la que se encuentran. De esta forma, el mínimo de resistividad observado a 5 mTorr se asocia a la repulverización selectiva de impurezas atrapadas en el sustrato, principalmente oxígeno, de fuerte influencia sobre dicho parámetro (94). El valor tan elevado de la misma observado a 2 mTorr, cabe asociarlo al daño provocado por el bombardeo iónico al estar los sustratos colocados a una tensión muy negativa en estas presiones. Apoyando estas hipótesis tenemos, tanto un tamaño de grano muy reducido (200 Å), como un valor del "gap" óptico (2,26 eV) similar al que tienen las películas crecidas a 5 mTorr y elevadas tensiones de polarización exterior (Fig. 20) lo que hace extraordinariamente similares a las películas obtenidas de esas dos formas diferentes. Hay que destacar que esta resistividad tan elevada no puede asociarse a la temperatura de crecimiento registrada a esta presión ya que ésta se encuentra a $80 \pm 10^\circ\text{C}$ cuando la tensión de blanco es 650 Volt., valor idéntico al obtenido a 5 mTorr y entorno a 140°C cuando la tensión de blanco es 1100 Volt., similar nuevamente al obtenido a 5 mTorr.

Los valores de resistividad obtenidos a 10 mTorr y presiones superiores son débilmente superiores respecto a las de 5 mTorr y los asociados a una menor eficiencia en el proceso de bombardeo de los sustratos por estar éstos situados a tensiones de autopolarización muy débiles, por lo que la repulverización de impurezas es prácticamente inexistente, de forma que éstas contaminan la película y elevan el valor de su resistividad. En apoyo a estos argumentos tenemos que la densidad de estas películas es inferior a la de 5 mTorr, por lo que es probable la presencia de impurezas residuales en las mismas. Además, el valor de la resistividad fue ligeramente inestable con el tiempo, presentado una tendencia a aumentar su valor, típico de películas delgadas de CdS

contaminadas con oxígeno (94).

Como en el caso de 2 mTorr, la temperatura de crecimiento a 650 y 1100 Volt. de blanco es, respectivamente $80 \pm 10^\circ\text{C}$ y $140 \pm 10^\circ\text{C}$ por lo que los posibles efectos térmicos deben descartarse.

CAPITULO IV

PROCESOS DE TRANSPORTE EN CdS

Abordamos en este capítulo el estudio de los procesos de transporte que tienen lugar en películas delgadas de CdS.

La primera parte del capítulo plantea el problema de la interpretación de las medidas eléctricas en semiconductores policristalinos, a partir de modelos geométricos sencillos, así como las dificultades e incertidumbres existentes en dicha interpretación.

A continuación se detallan los resultados experimentales obtenidos sobre las películas de CdS estudiadas y se revisan los modelos posible de comportamiento, analizando todas las variantes existentes.

Por último, se interpretan los resultados experimentales obtenidos en base a estos modelos y se comparan estos resultados con otros estudios realizados sobre el CdS.

I. PARAMETROS DE TRANSPORTE EN SEMICONDUCTORES POLICRISTALINOS

I.1. Modelos Geométricos

La obtención de los parámetros de transporte de semiconductores policristalinos y en concreto, la concentración de portadores y su movilidad, se realizan empleando las mismas técnicas que en el caso de monocristales, es decir midiendo la resistividad y el efecto Hall. Mediante ellas, pueden conocerse con precisión (salvo el factor que introduce la constante de dispersión) ambos parámetros, haciendo uso de las expresiones habituales (97):

$$n = - \frac{r}{R \cdot q} \quad (1)$$

$$\mu_H = r \cdot \mu_d \quad (2)$$

donde n (o p , en un semiconductor con impurezas aceptoras) es la concentración de portadores, R la constante Hall, μ_H la movilidad Hall, μ_d la de deriva o de conducción y r el factor de dispersión. En el caso de un monocristal, n es la concentración de portadores en cualquier punto del mismo, ya que se supone que el dopado es uniforme e independiente de la posición y μ_d la movilidad de conducción de esos portadores. Realizando ambas experiencias en un margen de temperaturas adecuadas, es posible conocer los mecanismos de dispersión de los portadores, por lo que la caracterización resulta completa.

En el caso de un semiconductor policristalino, se utilizan las mismas expresiones, aunque utilizando la simplificación $r = 1$, ya que se supone que la incertidumbre en la interpretación de los resultados es mayor que la que puede introducir el propio factor r (98). Ahora, el significado de los parámetros n y μ no es

tan directo como en el caso de los monocristales. Esto es debido al caracter no homogéneo de tales materiales. En efecto, podemos considerar que un policristal es un conjunto de cristales separados entre sí por zonas intercristalinas donde el desorden estructural es elevado y que por tanto, introducen nuevos mecanismos de dispersión y de limitación de la conducción, además de los propios de los granos cristalinos. Además en dichas zonas el atrapamiento de cargas eléctricas puede ser elevado, lo que hace que la distribución de las mismas no sea homogénea a lo largo del semiconductor.

Para calcular los parámetros de transporte en estos semiconductores, se los divide en regiones independientes, los cristales y las fronteras intercristalinas, que están interconectados entre sí y en donde las relaciones (1) y (2) son válidas. Esto lleva a adoptar modelos geométricos muy sencillos pero que proporcionan la clave para resolver muchas de las incertidumbres mencionadas. Veremos a continuación las posibilidades existentes con detalle.

i) Modelo de cubos.

El primero en plantear y utilizar este modelo fue J. Volger (99), que ha dado lugar a sucesivos desarrollos del mismo (100), (101).

Se considera al semiconductor dividido en cubos cristalinos (Fig. 1) con resistividad ρ_1 , movilidad μ_1 y concentración de portadores n_1 . Las fronteras intercristalinas vienen caracterizadas por ρ_2 , μ_2 y n_2 respectivamente.

Puesto que la medida de resistividad y de efecto Hall se realiza sobre todo el conjunto de cristales y fronteras intercristalinas, se obtienen una resistividad, movilidad y concentración de portadores "efectivos" en los que están incluidos todos los efectos, asociados con ambas zonas. Las expresiones matemáticas de es

tos parámetros pueden obtenerse sin más que plantear el circuito eléctrico equivalente al sistema de la Fig. 1.

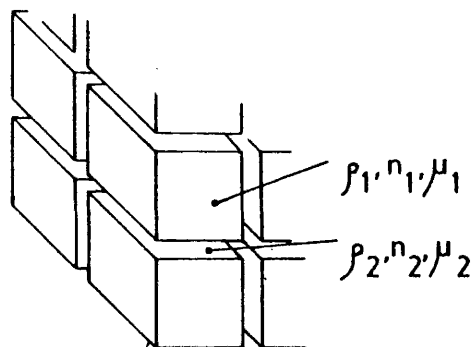


FIG. 1

El análisis de dicho circuito (98) conduce a las siguientes expresiones:

$$\bar{\rho} = \rho_1 + \beta \rho_2$$

$$\bar{n} = \frac{n_1}{1 + 2\beta \left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right)}$$

$$\bar{\mu} = \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta}\right) (\mu_1 + 2\beta \mu_2)$$

donde $\beta = l_2/l_1$; $\alpha = \rho_1/\rho_2$ siendo l_1 el tamaño de grano y l_2 la anchura de la zona intergranular despoblada de portadores por efecto del atrapamiento de carga que allí tiene lugar. Su valor numérico puede estimarse del orden de la longitud de apantallamiento de Debye (102), que viene dado por:

$$L_D = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 KT}{4\pi q^2 n_1}\right)^{1/2}$$

Las expresiones anteriores son válidas sólo si $\alpha \ll 1$; $R \gg 1$, es decir, granos más conductores que la zona intergranular y zona de desdoblamiento muy pequeña frente al tamaño de grano.

El sistema de ecuaciones anteriores, no tiene solución analítica. En orden a obtener dicha solución, realizaremos una simplificación en el modelo previamente expuesto. Para ello, supondremos que el espacio físico ocupado por las fronteras intercrystalinas es nulo, siendo ésta, por lo tanto, una superficie matemática, donde tiene lugar el atrapamiento de carga. En estas condiciones, puede considerarse que el semiconductor es homogéneo en su estructura, por lo que se puede introducir la hipótesis simplificativa de $\mu_1 = \mu_2$ (98). De esta forma, la magnitud l_2 , estimada como longitud de apantallamiento de Debye, es la zona de grano cristalino que queda desdoblada de portadores por la acción del atrapamiento de los mismos en la frontera intercrystalina. En tales condiciones, el diagrama de bandas de un semiconductor policristalino, es el indicado en la Fig. 2.

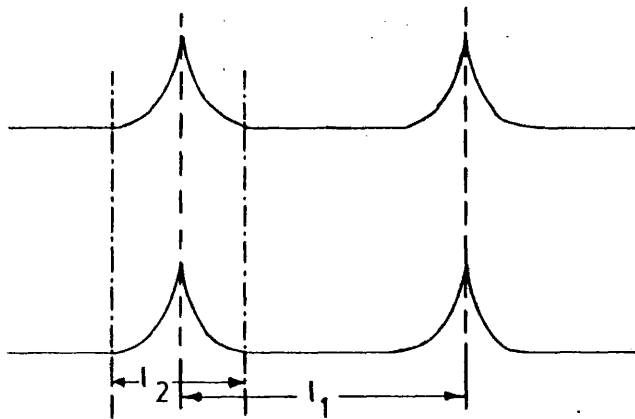


FIG. 2

La forma de las bandas es plana en todo el grano excepto en la zona de despoblamiento donde se curvan debido al atrapamiento de carga que allí tiene lugar.

ii) Modelo de esferas.

Otra posibilidad es considerar el semiconductor compuesto de esferas conductoras rodeadas por una capa esférica que juega el papel de zona intercrystalina. El espacio físico ocupado por el semiconductor se rellena a base de esferas de diverso radio, pero conservando en todas ellas constante la relación de radios de una zona a otra. Esta geometría, que no parece responder a la realidad de un semiconductor policristalino, puede aplicarse bien al caso de semiconductores obtenidos mediante prensado de polvo de su o sus constituyentes. El análisis de tal modelo conduce a las siguientes expresiones para $\bar{\rho}$, \bar{n} , y $\bar{\mu}$, utilizando la hipótesis

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (103):$$

$$\bar{\rho} = \rho_1 + \frac{\beta}{3} \rho_2$$

$$\bar{n} = \frac{1}{1 + \frac{2}{3} \beta}$$

$$\bar{\mu} = \frac{3\alpha}{3\alpha + \beta} \mu_1$$

Como se puede apreciar, las expresiones son prácticamente idénticas a las obtenidas a partir del modelo ya mencionado de cubos. Esta coincidencia parece indicar que los resultados obtenidos son independientes de la geometría considerada.

I.2. Casos Particulares

En la exposición del apartado anterior, se han realizado

una serie de hipótesis simplificativas de cara a relacionar, en la medida de lo posible, las medidas experimentales con parámetros físicos característicos del semiconductor.

La generalización del análisis obliga a considerar algunos casos particulares que, en determinadas ocasiones, pueden adquirir importancia relevante. Estos casos están asociados con el tamaño de grano y con las fronteras intercristalinas.

i) Efectos asociados con el tamaño de grano.

En la sección anterior, se ha dado por supuesto que el recorrido libre medio de portadores es mucho más pequeño que el tamaño de grano de forma que se puede definir la resistencia de cada grano. Si esto no ocurre, la magnitud ρ_1 no puede definirse, por lo que los modelos geométricos considerados no tienen aplicación.

En estas circunstancias, resulta imposible relacionar las magnitudes determinadas experimentalmente ($\bar{\rho}$, $\bar{\nu}$, \bar{n}) con alguna característica particular de los granos o de las fronteras intercristalinas.

A efectos de delimitar el margen de aplicabilidad del tratamiento anterior para el caso particular del CdS, podemos realizar el siguiente cálculo:

El recorrido libre medio de electrones es:

$$\lambda = \bar{c} \cdot \tau$$

con τ tiempo de vida entre choques:

$$\tau = \frac{\mu_1 m^*}{q}$$

y \bar{c} velocidad térmica de portadores:

$$\bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m^*} \right)^{1/2}$$

En el caso del CdS, el valor de λ es de 60 Å, muy inferior al tamaño de grano más bajo medido en nuestras películas (~ 500 Å). Por tanto, este efecto no será tenido en cuenta en lo sucesivo.

ii) Efectos asociados con las barreras intercristalinas.

Si el nivel de dopado del semiconductor es bajo, de forma que casi toda la carga libre pueda atraparse en los estados de las fronteras intergranulares, o el tamaño de grano es muy pequeño, o se dan ambas situaciones simultáneamente, puede suceder que el ancho de la zona de despoblamiento sea tan elevado que ocupe una fracción importante del grano cristalino. Puesto que los modelos geométricos ya expuestos parten de la hipótesis contraria, es decir, zona de despoblamiento pequeña frente al tamaño de grano, su validez en este caso desaparece.

En estas circunstancias, el curvamiento de las bandas que tiene lugar en la zona intercristalina se ensancha hacia el interior del grano por lo que el diagrama de bandas en este caso será de la forma (Fig. 3):

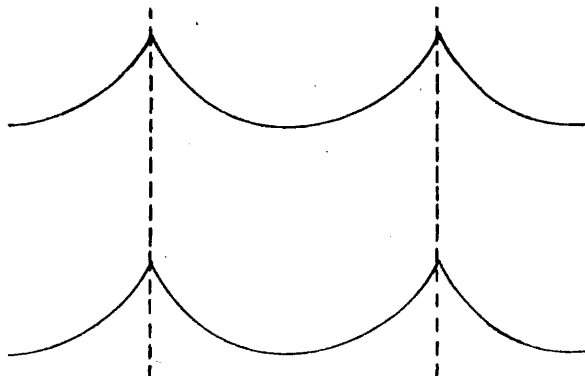


FIG. 3

Una situación energética como esta, implica necesariamente una distribución inhomogénea de portadores y por tanto diferente en cada punto del grano. En tales circunstancias, la medida experimental \bar{n} no es posible relacionarla con ningún valor de concentración en el grano, siendo en este caso un valor promedio de la distribución de portadores en el mismo. En estas circunstancias, la incertidumbre en la interpretación de los resultados experimentales es muy elevada y en general, no es posible relacionar dichas medidas con ningún parámetro determinado del policristal.

II. PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE PELICULAS DE CdS

II.1. Resultados Experimentales

Las películas de CdS se obtuvieron y caracterizaron eléctricamente de acuerdo a lo ya expuesto en los Capítulos II y III.

Debido a la interdependencia existente entre las variables de producción y los parámetros eléctricos y con objeto de poder comparar resultados, las películas se obtuvieron, modificando una sola variable de producción que permitiera obtener el mayor margen posible de valores de resistividad. Estos márgenes pueden obtenerse modificando la temperatura del sustrato o la tensión de polarización del blanco siempre que la presión de trabajo sea 5 mTorr o superior. Debido a que la resistividad de las películas obtenidas a 10 mTorr y superiores deriva ligeramente con el tiempo (fenómeno asociable a la absorción de oxígeno en las mismas debido a la elevada porosidad que presentan), se ha elegido la presión de 5 mTorr como presión de trabajo. Como el efecto en la resistividad de las dos variables de producción mencionadas es idéntico (Cap. III, sec. III.1 y III.2) se modificó la tensión del blanco, debido a la superior velocidad de crecimiento que se obtiene con esta variable.

Con objeto de obtener la mayor información posible sobre los parámetros $\bar{\rho}$, $\bar{\mu}$ y \bar{n} , las medidas se realizaron a temperaturas comprendidas entre -100°C y $+200^{\circ}\text{C}$, en atmósfera de nitrógeno. El efecto Hall se limitó a películas con resistividades inferiores a $10^5 \Omega\cdot\text{cm}$. (Cap. III). En todos los casos, fueron tipo n.

La variación de $\bar{\rho}$, $\bar{\mu}$ y \bar{n} con la temperatura se ha representado en un diagrama de Arrhenius. De esta forma, se representa el logaritmo de cualquiera de los tres parámetros frente a $1000/T$. Así, es posible detectar con facilidad niveles de activación en dichos parámetros, ya que éstos aparecen como tramos rectos.

El resultado de dicha representación para seis muestras crecidas a distintas tensiones de blanco, se observa en la Fig. 4 para $\bar{\rho}$, Fig. 5 para $\bar{\mu}$ y Fig. 6 para \bar{n} .

Se observa que en las películas de alta resistividad ($\rho > 10^3 \Omega\cdot\text{cm}$) la resistividad, la movilidad y por tanto la concentración de portadores, siguen una variación con la inversa de T puramente lineal, de forma que estos parámetros se pueden expresar como:

$$\bar{\rho} = \rho_0 \exp E_{\rho}/KT$$

$$\bar{\mu} = \mu_0 \exp -E_{\mu}/KT$$

$$\bar{n} = n_0 \exp -(E_{\rho} - E_{\mu})/KT$$

típico de materiales policristalinos. La energía de activación de portadores es tanto menor cuanto menor es la resistividad del material. Para la película 551J no se ha podido representar la movilidad, ya que el valor de la resistividad de esta muestra es $4,2 \cdot 10^5 \Omega\cdot\text{cm}$., superior al límite de medida del efecto Hall.

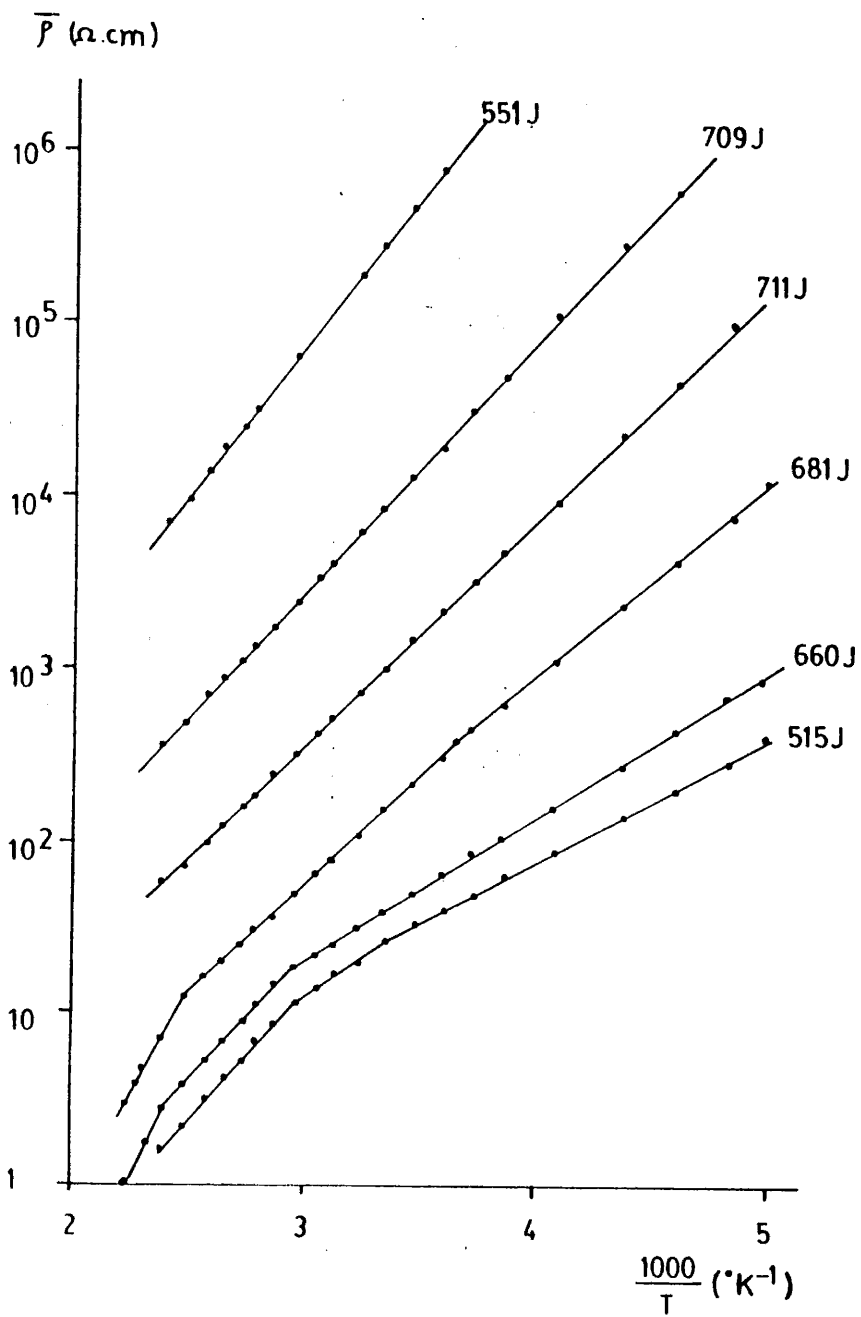


FIG. 4

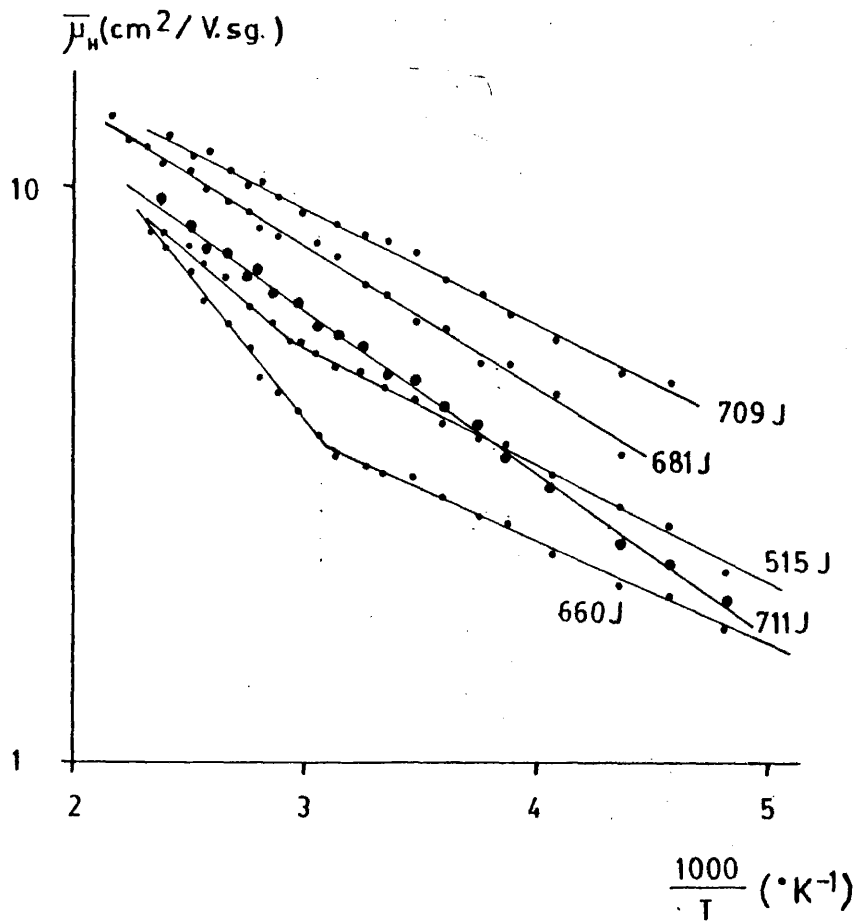


FIG. 5

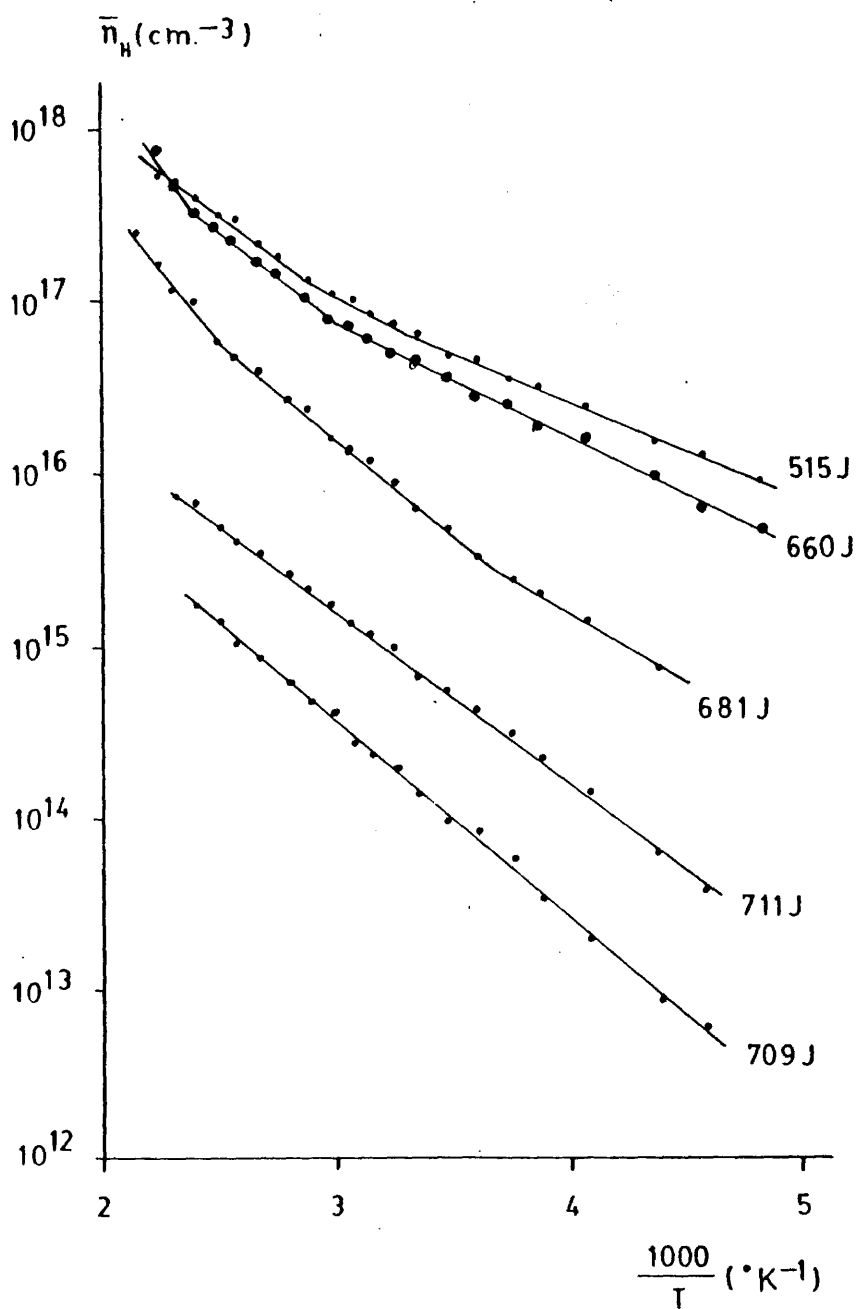


FIG. 6

Para las películas de baja resistividad ($\rho < 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$) se observan dos energías de activación diferentes para la movilidad, ocurriendo la transición entre ambas en torno a 330°K .

El comportamiento de la concentración de portadores también es complejo, ya que se pueden apreciar varios tramos rectos con energía de activación deducida de cada uno de ellos diferente.

Existen asimismo, películas situadas en la zona de transición entre unas y otras. Un ejemplo de éstas es la 681J en la que la movilidad sigue el comportamiento típico de las películas de alta resistividad mientras que la concentración de portadores responde a lo observado en las de baja resistividad.

Los parámetros de transporte de las seis películas reseñadas se recogen en la Tabla I.

	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$\bar{\mu}$ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sq}$)	\bar{n} (cm^{-3})	E_p (eV)	E_μ (eV)	E_n (eV)
515 J	27	4,4	$5,3 \times 10^{16}$	0,14 0,19 0,30	0,038 0,085	0,10 0,15 0,21
660 J	45	3,1	$4,5 \times 10^{16}$	0,17 0,31 0,56	0,035 0,10	0,13 0,21 0,46
681 J	$1,9 \times 10^2$	6,2	$5,4 \times 10^{15}$	0,22 0,25 0,42	0,049	0,17 0,20 0,36
709 J	$1,3 \times 10^3$	7,3	$6,5 \times 10^{14}$	0,247	0,043	0,20
711 J	$1,1 \times 10^4$	4,7	$1,2 \times 10^{14}$	0,28	0,062	0,22
551 J	$4,2 \times 10^5$	x	x	0,34	x	x

TABLA I

En esa Tabla $\bar{\rho}$, $\bar{\mu}$ y \bar{n} son los valores de dichos parámetros a temperatura ambiente.

La diferencia en los valores de resistividad de cada una de las películas se deben a que se obtuvieron a tensiones de blanco diferentes. En efecto, el valor de dicha tensión fué, correlativamente, 650, 800, 900, 1100, 1300 y 1500 Volt., con el consiguiente efecto que esto provoca en la resistividad de las películas (Cap. III, sec. III.2).

Simultáneamente, se realizaron experiencias de efecto termoeléctrico. Para ello, la película de CdS se depositó sobre un sustrato de vidrio fino de 2x0,5 cm. Los extremos de la película, una vez metalizados, se adosaron térmicamente a dos pequeños bloques de cobre en cada uno de los que estaba situado un termopar de chromel-alumel. Uno de los bloques se calentó mediante un diodo Zener incrustado en él, con objeto de establecer un gradiente térmico de 10-15°C entre los extremos de la muestra. Esto provoca la aparición de una tensión entre ambos extremos, de cuyo signo se puede determinar el tipo de portador. En todos los casos analizados, éste fué tal que las películas fueron de tipo n.

Del valor absoluto de la tensión termoeléctrica y del gradiente térmico establecido, es posible calcular el número de portadores libres de la película, a través de la expresión (104):

$$\frac{V_{\text{term}}}{\Delta T} = - \frac{k}{q} \ln \left(2 + \frac{N_C}{n_T} \right)$$

donde N_C es la densidad de estados en la banda de conducción que para el CdS vale (Cap. I) $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Utilizando el modelo geométrico de cubos ya descrito, es posible relacionar las medidas experimentales con los parámetros de transporte del policristal mediante las expresiones (104):

$$\bar{n}_T = (\alpha)^{\beta(1+\beta)^{-1}} n_1$$

$$\bar{\mu}_T = \left(\frac{\alpha}{\alpha+\beta}\right) \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\beta(1+\beta)^{-1}} \mu_1$$

donde α y β tienen los significados ya conocidos y se ha utilizado de nuevo la aproximación $\mu_2 = \mu_1$. Análogamente, si se verifica que $\alpha \ll 1$; $\beta \ll 1$, \bar{n}_T se aproxima a n_1 y $\bar{\mu}_T$ tiene en cuenta el efecto de las barreras intercrystalinas.

Sin embargo, se ha comprobado experimentalmente (105) que la concentración de portadores determinada a partir de los datos termoelectricos puede venir afectada de un error considerable, siendo esta concentración superior a la determinada a partir del efecto Hall. Este comportamiento se asocia a la presencia de una capa superficial n^+ (debido, al despoblamiento de azufre de la misma) que domina la conducción, enmascarando a la del bloque. Este efecto, por el contrario, parece no ser significativo en la medida del efecto Hall. De hecho y aún en el caso de monocristales de CdS, se han referido concentraciones de portadores determinadas a partir del efecto termoelectrico superiores en un 34% a las determinadas mediante efecto Hall en la misma muestra (106).

Hemos realizado ambas medidas sobre ocho muestras. En los ocho casos, la concentración de portadores determinada por efecto termoelectrico fue muy superior a la calculada por efecto Hall. En la Tabla II incluimos dos datos representativos.

Puesto que en la Bibliografía se considera mucho más fiable la medida de efecto Hall y a la vista de los resultados experimentales, solo hemos realizado el análisis de los datos obtenidos mediante efecto Hall.

Película	$\bar{\rho}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	\bar{n}_{Hall} (cm^{-3})	$\bar{\mu}_{\text{Hall}}$ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sg}$)	\bar{n}_{Term} (cm^{-3})	$\bar{\mu}_{\text{Term}}$ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sg}$)
300 J	$5,1 \times 10^2$	$5,1 \times 10^{15}$	2,4	3×10^{16}	0,4
425 J	65	$1,6 \times 10^{16}$	6	$6,6 \times 10^{16}$	1,5

TABLA II

II.2. Modelos Posibles

En este apartado analizaremos aquellos modelos o conjuntos de los mismos que pueden explicar los resultados experimentales obtenidos, analizando todas las posibilidades existentes. Solo explicaremos los posibles mecanismos de conducción que se presentan cuando el campo exterior aplicado es débil, ya que el margen de campos eléctricos que hemos empleado oscila entre 3 y 30 V./cm.

Los mecanismos de conducción asociados a campos intensos (10^3 - 10^5 V/cm.), tales como conducción Poole-Frenkel, por carga espacial, etc. no serán considerados aquí.

II.2.1. Conducción de portadores

Independientemente del tipo de conducción que afecte a los portadores del semiconductor, éstos son emitidos a la banda de conducción por excitación térmica desde centros de impureza intrínsecos (si provienen de desviaciones estequiométricas) o extrínsecos (si provienen de un proceso explícito de dopado).

La dependencia de la concentración de portadores con la temperatura es de la forma:

$$n = (N_c N_D)^{1/2} \exp^{-E_n/2KT}$$

siendo E_n la profundidad del centro de impureza. Si el rango de temperatura permite la generación de portadores desde la banda de valencia, su dependencia con T es de la forma:

$$n = (N_c N_V)^{1/2} \exp^{-E_G/2KT}$$

donde E_G es el valor del "gap" del semiconductor.

- Banda de impurezas.

Si el nivel de dopado es elevado, el solapamiento de las funciones de onda de los centros de impureza, dan lugar a la aparición de una banda, teniendo lugar la conducción a través de la misma o a través de la propia banda de conducción, dependiendo del margen de temperaturas en que se encuentre el semiconductor.

En estas circunstancias, las expresiones de la resistividad y de la constante Hall toman la forma (107):

$$\rho = (q n_c \mu_c + q n_i \mu_i)^{-1}$$
$$R = \frac{r(q n_c \mu_c^2 + q n_i \mu_i^2)}{(q n_c \mu_c + q n_i \mu_i)^2}$$

donde los subíndices c e i denotan bandas de conducción e impurezas, respectivamente.

Dependiendo del margen de temperatura considerado, la de

pendencia con T de la concentración de portadores será la debida a excitación térmica o una dependencia mucho más débil, si la conducción es a través de la banda de impurezas.

Si el dopado es muy elevado, pueden solaparse las bandas de impureza y de conducción, dando lugar a un comportamiento de tipo metálico o no activado térmicamente. Las posibles situaciones se ilustran en la Fig. 7.

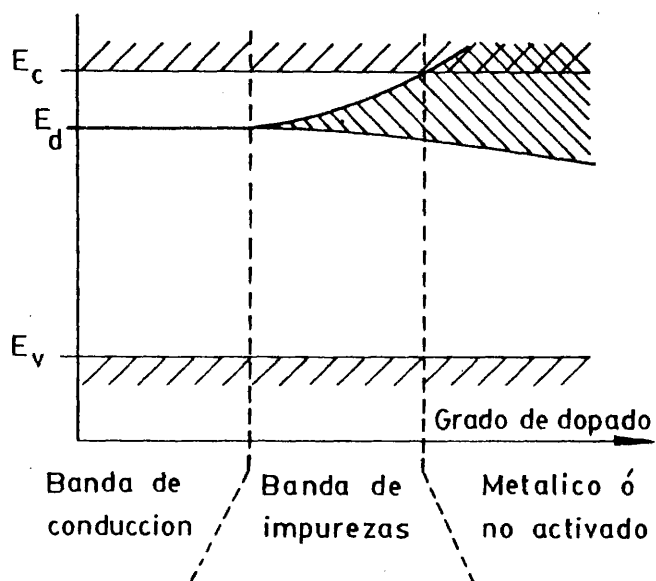


FIG. 7

- Conducción "hopping".

En semiconductores con una elevada cantidad de defectos, la conducción de carga puede llegar a darse a través de estados localizados en el "gap", también conocido como conducción "hopping".

Este tipo de conducción tiene una dependencia con la temperatura de la forma (108, 109):

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{b}{T^{1/4}} \right)$$

El "hopping" prevalece en semiconductores con una densidad de defectos muy elevada situación típica de los semiconductores amorfos (110).

II.2.2. Mecanismos de dispersión de portadores

i) Barreras intercristalinas.

El diagrama de bandas de un semiconductor policristalino, como ya hemos indicado, puede representarse tal y como se indica en la Fig. 8. En la Fig. 8 (a) se representa la situación en ausencia de polarización y en la 8 (b) cuando a la barrera se le aplica una polarización de V_D voltios. En esta última situación, el grano permanece con las bandas planas, pues se supone que la caída de potencial en la barrera es mucho mayor que en el grano, al ser la resis

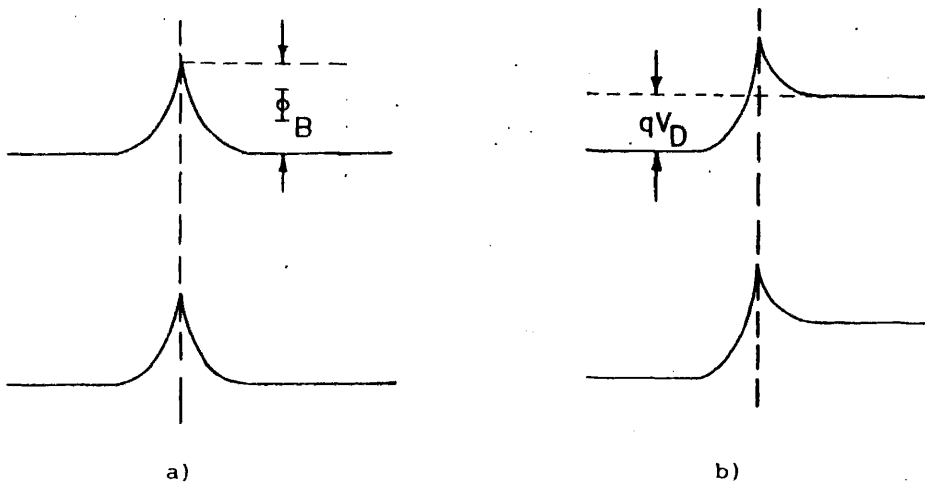


FIG. 8

tividad de estos últimos despreciables frente a la de la barrera.

La densidad de corriente entre granos viene dada por:

$$J = J_0 \exp \left(\frac{q V_D}{KT} - 1 \right)$$

suponiendo emisión termiónica de portadores sobre la barrera (111), J_0 tiene la forma:

$$J_0 = M n_1 \exp (-q \phi_B / KT)$$

donde n_1 es la concentración de portadores libres en el interior del grano, ϕ_B la altura de la barrera intercrystalina y M una constante que depende de la naturaleza de la barrera y que tiene por expresión:

$$M = \frac{q \langle v \rangle}{\beta}$$

donde $\langle v \rangle$ es la velocidad térmica de los portadores:

$$v = \left(\frac{8KT}{\pi m^*} \right)^{1/2}$$

y β una constante adimensional cuyo valor oscila entre 1 (111) y 8 (112).

De esta forma, la corriente a través de la barrera se puede expresar de la siguiente manera:

$$J = \frac{q \langle v \rangle}{\beta} n_1 \exp (-q \phi_B / KT) \left| \exp \left(\frac{q V_D}{KT} \right) - 1 \right|$$

V_D es la caída de tensión en cada grano que se puede referir a la tensión total aplicada como:

$$V_D = \frac{V_T}{L \cdot t_1} \quad (3)$$

donde L es la longitud de la película en la dirección del flujo de corriente y t_1 el número de granos por unidad de longitud.

Si la polarización externa es débil, $\exp \frac{qV_D}{KT} \approx \frac{qV_D}{KT}$.
Por lo tanto:

$$J = q \frac{q\langle v \rangle}{\beta KT} n_1 \exp(-q \phi_B/KT) V_D$$

utilizando (3):

$$J = q \frac{q\langle v \rangle t_g}{\beta KT} n_1 \exp(-q \phi_B/KT) \frac{V_T}{L}$$

donde $t_g = 1/t_1$ es el tamaño de grano.

Como $\frac{V_T}{L} = E$ y $J = \sigma E$, podemos expresar la conductividad del policristal como:

$$\sigma = q \frac{q\langle v \rangle t_g}{\beta KT} n_1 \exp(-q \phi_B/KT)$$

El factor $\frac{q\langle v \rangle t_g}{\beta KT}$ tiene dimensiones de movilidad; reescribiéndolo como μ_0 , la conductividad es entonces:

$$\sigma = q n_1 \mu_0 \exp(-q \phi_B/KT)$$

Este resultado puede interpretarse de dos formas diferentes:

$$\sigma = q \mu_0 n^* \quad \text{con} \quad n^* = n_1 \exp(-q \phi_B/KT) \quad (4)$$

$$\sigma = q \mu^* n_1 \quad \text{con} \quad \mu^* = \mu_0 \exp(-q \phi_B/KT) \quad (5)$$

El primer caso se puede interpretar como una conductividad con n^* portadores dotados de una movilidad μ_0 , mientras que el segundo puede entenderse como una conductividad en la que participan los n_1 portadores de cada grano, dotados de una movilidad reducida μ^* .

Cuando las condiciones de atrapamiento de carga en las fronteras intergranulares son tales que la zona de despoblamiento de portadores es mucho más pequeña que el tamaño de grano, como ya hemos visto en la sección I.1 de este mismo capítulo, el efecto Hall mide la concentración de portadores en el grano n_1 , de forma que todos ellos participan en la conducción. La movilidad deducida de dicho efecto y de la conductividad será entonces una magnitud que venga influenciada por las barreras intercristalinas por lo que:

$$\sigma = q \mu^* n_1$$

con

$$\mu^* = \mu_0 \exp(-q \phi_B / KT)$$

Es decir, de las dos posibles interpretaciones del modelo, la expresada por la ecuación (5) es la que parece responder a la realidad física que tiene lugar en un policristal cuando $l_2 \ll l_1$.

ii) Otros mecanismos de dispersión.

Además de las barreras intercristalinas, existen otras características físicas específicas de las películas delgadas, siendo una de las más importantes su elevada relación superficie/volumen en comparación con el caso de los monocristales.

La superficie del semiconductor en general actuará como un centro de dispersión o como centro de atrapamiento y recombinación de portadores. En cualquier caso, la superficie es un centro de limitación de la movilidad muy efectivo. La movilidad experimentalmente determinada, puede expresarse, teniendo en cuenta los posibles efectos de dispersión superficial como (61):

$$\mu = \frac{\mu_B}{1 + 2 \lambda / t}$$

donde μ_B es la movilidad del bloque, t el espesor de la película y λ el recorrido libre medio de electrones que viene dado por:

$$\lambda = \frac{h}{q} \left(\frac{3}{8\pi} n \right)^{1/3} \mu_B$$

donde h es la constante de Planck y μ_B la movilidad del bloque. Este parámetro es del orden de 60 \AA para el CdS por lo que, para los espesores que hemos utilizado habitualmente (1-3 μm), los efectos de dispersión superficial pueden despreciarse.

Otro mecanismo observado con frecuencia en policristales de CdS es la dispersión provocada por impurezas ionizadas, presentándose a veces en conjunción con otros (113). Además de los mecanismos específicos del policristal, en los mismos siempre estarán presentes los propios del material bloque, aunque en un grado que dependerá fundamentalmente de la cristalinidad del material, siendo tanto más importantes cuanto mejor sea ésta.

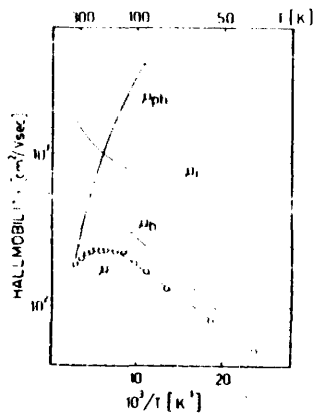


FIG. 9

En la Fig. 9 se presentan los mecanismos de dispersión que actúan sobre portadores de películas delgadas de CdS crecidas casi epitaxialmente (114). Se puede apreciar como la movilidad total es una combinación de la debida a fronteras intercristalinas, fonones ópticos e impurezas ionizadas. En situaciones cercanas a la epitaxia, pueden darse combinaciones de diversos mecanismos de dispersión, complicándose notablemente la interpretación de los resultados.

III. ANALISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la interpretación y discusión de los resultados experimentales, analizaremos por separado los resultados obtenidos sobre las películas de alta resistividad ($\rho > 10^3 \Omega \cdot \text{cm.}$) de los referidos a los de baja resistividad puesto que, según se desprende de la exposición de los mismos (sec. II.1 de este capítulo), el comportamiento en un caso y otro es notablemente diferente.

Analizaremos las magnitudes $\bar{\rho}$, \bar{n} y $\bar{\mu}$ tratándolas de relacionar en la medida de lo posible con parámetros físicos internos del policristal.

III.1. Películas de Alta Resistividad

i) Concentración de portadores.

La interpretación de las medidas de concentración de portadores, la hemos realizado a partir del modelo geométrico expuesto en la sec. I.1. Como allí vimos, la magnitud \bar{n} puede relacionarse con la concentración de portadores en el interior del grano de la forma

$$\bar{n} = \frac{n_1}{1+2\beta}$$

donde se hace la aproximación $\mu_2 = \mu_1$.

Sin embargo el cálculo del ancho de la zona de despoblamiento a partir de la aproximación $l_2 = L_B$, conduce a un valor de ésta que es del orden del valor del tamaño de grano. En estas circunstancias, como ya se ha visto, las bandas en el interior del grano no son planas, siendo la distribución de portadores inhomogénea por lo que dicho valor calculado a partir del efecto Hall es una cantidad promediada sobre la concentración de portadores en todo el grano, no pudiendo relacionarse esta medida con el valor de dicha concentración en algún punto concreto.

En estas películas, la resistividad presentó una energía de activación variable en función del valor de la resistividad y tanto mayor cuanto más elevada es la magnitud de la misma (Fig. 10)

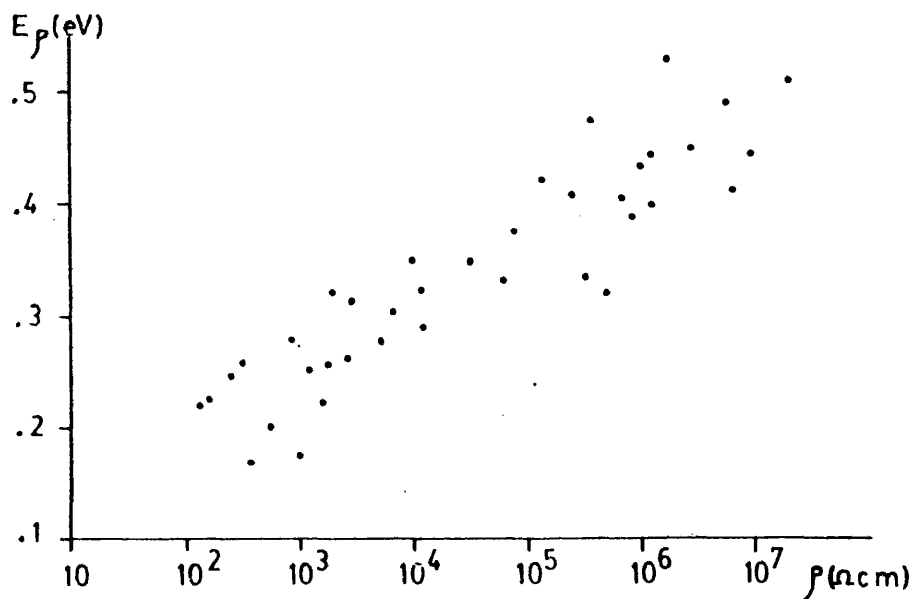


FIG. 10

Este comportamiento es típico de semiconductores policristalinos (115,116).

Veremos más adelante que esta variación en el valor de la energía de activación debe asociarse a una variación en la energía de activación en la concentración de portadores y no de la movilidad, ya que para ésta dicha energía permanece prácticamente invariable en el margen de resistividades estudiado.

El valor superior de la energía de activación de portadores conforme se eleva la resistividad, lo asociamos a la presencia de una distribución de niveles de impureza continuos a lo largo del "gap" prohibido (115), apareciendo o no en función de las condiciones de producción. La naturaleza de estos niveles es difícil de precisar, pero en el caso de películas delgadas de CdS no dopadas, estos se asocian a lagunas de azufre. Por lo tanto, en películas de alta resistividad la conducción se debe a portadores excitados térmicamente hasta la banda de conducción a partir de niveles de impurezas, asociándose estos últimos a la presencia de lagunas de azufre. La dependencia de la resistividad con la inversa de la temperatura, puramente exponencial para todos los casos analizados, hace deshechar la posibilidad de conducción "hopping".

ii) Movilidad. Mecanismos de dispersión.

Los posibles mecanismos de dispersión presentes en las películas de CdS son, tanto los debidos a la presencia de fronteras intercristalinas como los debidos a los propios granos, que en general se puede considerar que son los del propio material bloque.

Dado el valor reducido de la movilidad Hall, comprendido en todos los casos entre 2 y 8 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sg.}$, frente al valor de ésta para el caso del monocristal (340 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sg.}$), la influencia

que tengan sobre dicha movilidad los mecanismos de dispersión del monocristal, pueden considerarse despreciables frente a los mecanismos propios del carácter policristalino del material.

La dependencia de $\bar{\mu}_H$ con la inversa de la temperatura absoluta para las películas de alta resistividad (Fig. 5), es estrictamente exponencial, en acuerdo con la predicción teórica del modelo de Petritz (111), es decir:

$$\bar{\mu}_H = \mu_0 \exp (- q \phi_B / KT)$$

Según dicho modelo, la energía de activación de la movilidad determina la altura de la barrera intercrystalina, ϕ_B .

El valor de μ_0 determinado experimentalmente y el calculado a partir de la teoría de Petritz, toman unos valores fuertemente discrepantes de un caso a otro (Tabla III).

Película	μ_0 (exp) (cm ² /V.sg.)	μ_0 (Petritz) (cm ² /V.sg.)
709 J	40	800
711 J	51,5	1000

TABLA III

Esta discrepancia se justificará en el desarrollo posterior de este mismo capítulo.

El valor de la barrera intercrystalina para estas películas está comprendido, para todos los casos analizados (una veintena) entre 0,038 eV y 0,062 eV, no siguiendo ninguna variación sistemática con algún parámetro tal como valor de la resistividad, variables de producción, etc. Esto confirma, hasta valores de la re-

sistividad de $10^5 \Omega \cdot \text{cm.}$, que las variaciones en la energía de activación de la misma son debidas principalmente a variaciones en energía de activación en la concentración de portadores, tal y como ya hemos indicado anteriormente. Para valores de resistividad superiores a $10^5 \Omega \cdot \text{cm.}$, al no poder realizarse medidas de efecto Hall, no existe evidencia cuantitativa de tal fenómeno, pero parece razonable extrapolar los resultados anteriores, habida cuenta de la similitud de comportamiento observada en este último caso.

Puesto que para estas películas $l_2 \approx l_1$, tamaño de grano, los modelos geométricos establecidos en la sección I.1 de este mismo capítulo tampoco son aplicables para la expresión de la movilidad Hall, de forma que no es posible relacionar este parámetro con alguno correspondiente a los granos cristalinos.

En conclusión, para las películas de alta resistividad ($\rho \approx 10^3 \Omega \cdot \text{cm.}$), la movilidad Hall es un parámetro que tiene en cuenta la influencia de los granos y de las fronteras intercristalinas, no siendo posible extraer mayor información de esta medida.

III.2. Películas de Baja Resistividad

i) Concentración de portadores.

Puesto que en las películas de baja resistividad, la aproximación $l_2 \approx L_D$ conduce a valores para el ancho de la zona despojada mucho más pequeños que el valor del tamaño de grano, es posible relacionar la concentración de portadores determinada por efecto Hall con el valor de la misma en el interior del grano, n_1 a través de la expresión:

$$\bar{n}_H = \frac{n_1}{1+2\beta}$$

La aplicación de este modelo para las películas de baja resistivi-

dad, presentadas en la Tabla I, conduce a los siguientes resultados:

Película	\bar{n}_H (cm^{-3})	l_2/l_1	n_1 (cm^{-3})
515 J	$5,3 \times 10^{16}$	0,08	$6,1 \times 10^{16}$
660 J	$4,5 \times 10^{16}$	0,08	$5,3 \times 10^{16}$
681 J	$5,4 \times 10^{15}$	0,18	$7,4 \times 10^{15}$

TABLA IV

El cálculo de n_1 y l_2 se ha realizado empleando la expresiones de \bar{n}_H y $l_2 = L_B$ mediante un proceso iterativo partiendo del dato inicial $n_1 = \bar{n}_H$.

El proceso de conducción en estas películas, es notablemente diferente del relativo a las películas de alta resistividad, según se desprende de los datos presentados en la Fig. 6. Como se puede apreciar, la concentración de portadores presenta varios tramos rectos, asociándose cada uno de ellos a la energía de activación de un determinado centro de impurezas. Este tipo de comportamiento se observa con frecuencia en películas delgadas, tanto de CdS (117), como de otros semiconductores similares (118). Se observa asimismo, que la energía de activación del nivel de más baja temperatura, es muy pequeño. Para un caso concreto (534 J) se observó que este nivel presentaba un comportamiento no activado o metálico (Fig. 11), típico de un mecanismo de conducción a través de una banda de impurezas (sec. II.2.1 de este capítulo).

No puede asociarse a un proceso de conducción de un semiconductor degenerado, ya que el valor de \bar{n}_H , en el margen de tempe

raturas donde se manifiesta el comportamiento metálico es $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, inferior por tanto al valor de degeneración ($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

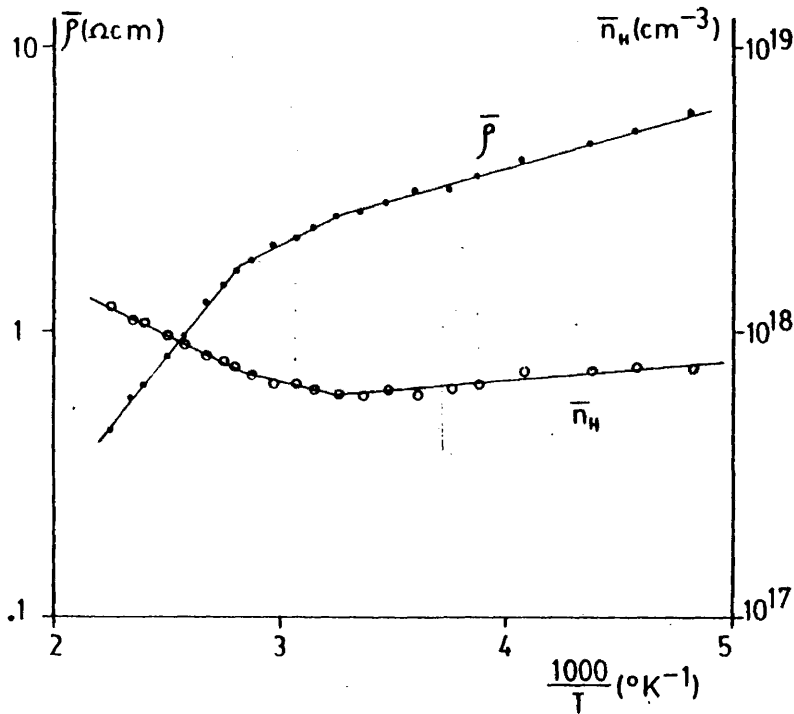


FIG. 11

Resultados similares a éste se han observado en otras muestras, pudiendo indicar por tanto que la conducción en las películas de muy baja resistividad (típicamente, este fenómeno aparece en películas con resistividad inferior a $5 \Omega\text{cm}$.) se debe a un proceso de emisión térmica a temperaturas superiores a 300°K y a un proceso de conducción por banda de impurezas para temperaturas inferiores. Aunque este tipo de conducción se presenta en monocristales a temperaturas muy inferiores a las aquí referidas (119), puede presentarse en el margen estudiado si el número de portadores y por tanto el grado de dopado es más elevado (16).

El las películas cuya resistividad está comprendida en un margen intermedio ($10^3 \Omega \cdot \text{cm.} > \rho > 10 \Omega \cdot \text{cm.}$), la conducción se asocia a un proceso de emisión térmica a la banda de conducción desde un conjunto de niveles distribuido de forma continua a lo largo de toda la banda. Puesto que estas películas crecieron a tensiones de blanco bajas y por tanto a temperaturas de crecimiento débiles, esto favorece el crecimiento de un material ligeramente desviado de la estequiometría (sec. III.1 Cap. 3) y por lo tanto con una elevada concentración de lagunas de azufre que se distribuyen en el "gap" prohibido y posibilitan la conducción. Como en las películas de alta resistividad, la dependencia de ésta con la temperatura no se ajusta en ningún caso a la predicción de la conducción "hopping".

ii) Movilidad. Mecanismos de dispersión.

El valor de la movilidad Hall estuvo comprendido para todos los casos analizados entre 2 y 8 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sg.}$, por lo que el efecto de los mecanismos de dispersión del monocristal puede considerarse despreciable en base a las argumentaciones realizadas en el apartado anterior.

Como en estas películas si se cumple la relación $l_2 \ll l_1$, es posible relacionar el valor de la movilidad Hall con los parámetros de transporte de los granos a través de la expresión (sec. I.1 de este capítulo):

$$\bar{\mu}_H = (1 + R \frac{n_1}{n_2})^{-1} (1 + 2B) \mu_1 \quad (6)$$

donde n_1 y n_2 son las concentraciones de portadores en los granos y en las fronteras intercristalinas, respectivamente y μ_1 la movilidad en el interior de los granos.

Por tanto, podemos calcular el valor de la movilidad en los granos ya que n_1 y n_2 vienen ligados por la relación (101):

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp \frac{q^* B}{kT} \quad (7)$$

con ϕ_B a altura de la barrera intercrystalina.

Debe destacarse que μ_1 no es, al contrario de lo indicado frecuentemente en la bibliografía (83), la movilidad del monocristal del CdS, sino la movilidad de los granos cristalinos, excluida la influencia de las barreras intercrystalinas. En este sentido, puede considerarse que μ_1 es la movilidad de un cristal con la misma densidad de defectos de la que tiene el policristal (120).

La dependencia de $\bar{\mu}_H$ con la inversa de la temperatura absoluta para estas películas, presenta dos energías de activación, estando la transición en torno a 330°K (Fig. 5). Este comportamiento se observa con frecuencia en semiconductores policristalinos (98) y en particular el CdS (19,39). Mientras que la energía de activación correspondiente a la zona de temperaturas elevadas se asocia al valor de la barrera intercrystalina, la de bajas temperaturas corresponde a un proceso de conducción por túnel a través de la zona de desdoblamiento intergranular. El proceso físico que ocurre en ambas situaciones que se ilustra en la Fig. 12.

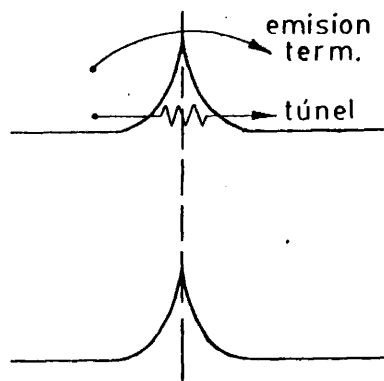


FIG. 12

El ancho de la zona de despoblamiento de portadores para las películas que presentan este comportamiento, estuvo comprendido, según los casos, entre 10 y 80 Å, por lo que es posible que exista conducción por túnel a su través. Este proceso puede ser túnel puro (no activado térmicamente por tanto) o túnel asistido térmicamente (activado con una energía inferior al valor de la barrera intercrystalina).

Esta fue la forma de comportamiento para nueve de las doce películas de baja resistividad analizadas. Los tres casos discrepantes correspondieron a tres películas de resistividad algo elevada, y cuyos anchos de las zonas de despoblamiento estuvieron comprendidos entre 130 y 250 Å. Este valor, relativamente elevado, parece dificultar el proceso de túnel a su través, por lo que solo presentaron una energía de activación correspondiente al valor de la barrera intercrystalina.

En cualquiera de los casos, se verifica que $l_2 \ll l_1$, por lo que es posible relacionar el valor de $\bar{\mu}_H$, con μ_1 , a través de las ecuaciones (6) y (7). En la Tabla V, presentamos los valores de $\bar{\mu}_H$, μ_1 , $\mu_0(\text{exp})$, $\mu_0(\text{Petritz})$, ϕ_B y ϕ_{tunel} , para cinco películas representativas de las de baja resistividad. Las unidades de movilidad se dan en $\text{cm}^2/\text{V.sg.}$ y las de ϕ en eV.

Película	$\bar{\mu}_H$	μ_1	$\mu_0(\text{exp})$	$\mu_0(\text{Petritz})$	ϕ_B	ϕ_T
681 J	6,2	9,9	43	600	0,049	X
515 J	4,4	11,7	91	500	0,085	0,038
660 J	3	12,3	123,3	500	0,099	0,035
533 J	2,6	11,4	213,3	500	0,124	0,061
534 J	3,6	20,2	486,4	500	0,138	0,054

TABLA V

Puede observarse como el valor de μ_1 es algo mayor que el de $\bar{\mu}_H$, lo que confirma el carácter de este parámetro es decir, la movilidad de un cristal con una gran cantidad de defectos introducidos durante el proceso de crecimiento.

Por otra parte, el valor de μ_0 calculado a partir del modelo de Petritz, no sufre prácticamente ningún cambio sobre los cinco casos presentados, mientras que el valor de μ_0 experimental es notablemente diferente y tanto más elevado cuanto mayor es el valor de la barrera intercrystalina. En la Fig. 13 se representan los valores de μ_0 (exp.) y μ_0 (Petritz) en función de ϕ_B para los doce casos analizados.

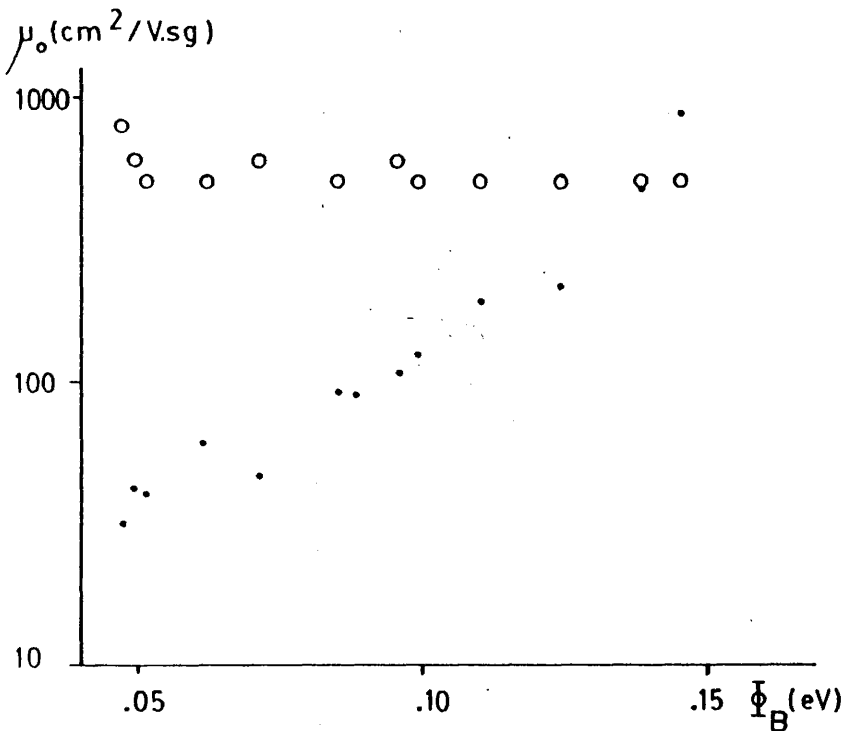


FIG. 13

Las diferencias entre el modelo de Petritz y nuestros resultados experimentales, pueden ponerse más claramente de manifiesto si comparamos el valor de $\bar{\mu}_H$ calculado experimentalmente con el que se obtendría a partir de dicho modelo de acuerdo con la expresión:

$$\bar{\mu}_H = \mu_0 \exp(-q \phi_B / KT)$$

donde ϕ_B se determina experimentalmente y μ_0 es, como ya hemos indicado anteriormente:

$$\mu_0 = \frac{q \langle v \rangle t_G}{KT}$$
$$\langle v \rangle = \left(\frac{8KT}{\pi m^*} \right)^{1/2}$$

Dicha comparación se realiza en la Fig. 14.

La fuerte dependencia de μ_0 (exp) con el valor de la barrera intercrystalina ϕ_B , se justifica suponiendo que ϕ_B es un parámetro dependiente de la temperatura (121). De esta forma, dicho parámetro se puede expresar como (112):

$$\phi_B = \phi_0 (1 + \alpha T)$$

por lo tanto, el valor de $\bar{\mu}_H$ será:

$$\bar{\mu}_H = \mu_0 \exp(-q \phi_B / KT) = \mu_0 \exp(-q \phi_0 \alpha / K) \exp(-q \phi_0 / KT)$$

Así, ϕ_0 es el valor de la barrera intercrystalina extrapolado a cero absoluto, que coincide con el calculado experimentalmente. Por otra parte, μ_0 (exp) vendrá dado por:

$$\mu_0 \text{ (exp)} = \mu_0' = \mu_0 \exp(-q \phi_0 \alpha / K) \quad (8)$$

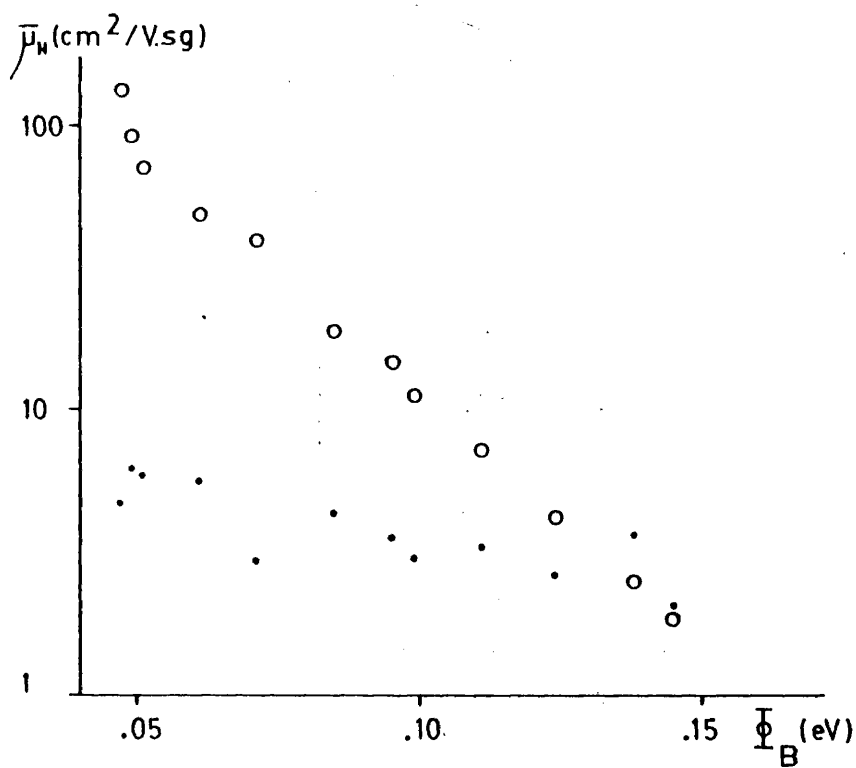


FIG. 14

Puesto que α debe ser un coeficiente negativo (la barrera inter-cristalina será tanto menor cuanto mayor sea la temperatura), la dependencia de μ'_0 con Φ_0 , es la observada experimentalmente.

Para obtener un acuerdo cuantitativo entre la teoría y el experimento, es preciso conocer el valor de μ_0 . El cálculo de este parámetro a partir del modelo de Petritz parece excesivamente simple, por lo que resulta apropiado desecharlo. μ_0 es el valor de la movilidad calculada en unas condiciones tales que se pueden suponer las bandas planas. En este sentido, μ_0 puede estimarse como

el valor que tomaría $\bar{\mu}_H$ en unas condiciones tales que las barreras intercrystalinas hubieran desaparecido. Esto puede aproximarse por el valor de la movilidad en el interior del grano, μ_1 . Así, es posible calcular el valor del coeficiente α y por lo tanto cuantificar la dependencia de ϕ_B con la temperatura.

Introduciendo el valor de μ_1 como μ_0 en la ecuación (8) y operando:

$$\mu'_0 = \mu_1 \exp(-q \phi_0 \alpha/K)$$

$$\frac{\mu'_0}{\mu_1} = \exp(-q \phi_0 \alpha/K)$$

$$\ln \frac{\mu'_0}{\mu_1} = -\frac{\alpha}{K} q \phi_0$$

La representación gráfica de $\ln \frac{\mu'_0}{\mu_1}$ frente a $q \phi_0$ debe conducir a una recta cuya pendiente sea $-\alpha/K$. El resultado de aplicar este modelo a nuestras medidas se representa en la Fig. 15.

Los puntos se ajustan a una recta de una forma aceptable ($r = 0,95$). El valor de α calculado de esta forma es:

$$\alpha = -2,11 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

por lo tanto, el valor de μ'_0 experimental es posible expresarlo como:

$$\mu'_0 = \mu_0 \exp(23,7 \phi_0)$$

A efectos comparativos, presentamos los valores obtenidos para α y μ'_0 por J.W. Orton et al. (112), sobre películas de CdS crecidas por nebulización química.

$$\alpha = -2,2 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$\mu'_O = \mu_O \exp (25 \phi_O)$$

Como puede apreciarse, el acuerdo con nuestros resultados es excelente, lo que apoya la validez del modelo.

Debe destacarse que en los resultados de J.W. Orton et al. (112), μ_O se mide experimentalmente iluminando la muestra de forma intensa a través de una guía óptica, con objeto de asegurar bandas planas. La relación que ellos obtienen entre μ_O y $\bar{\mu}_H$ es totalmente análoga a la obtenida mediante nuestro método.

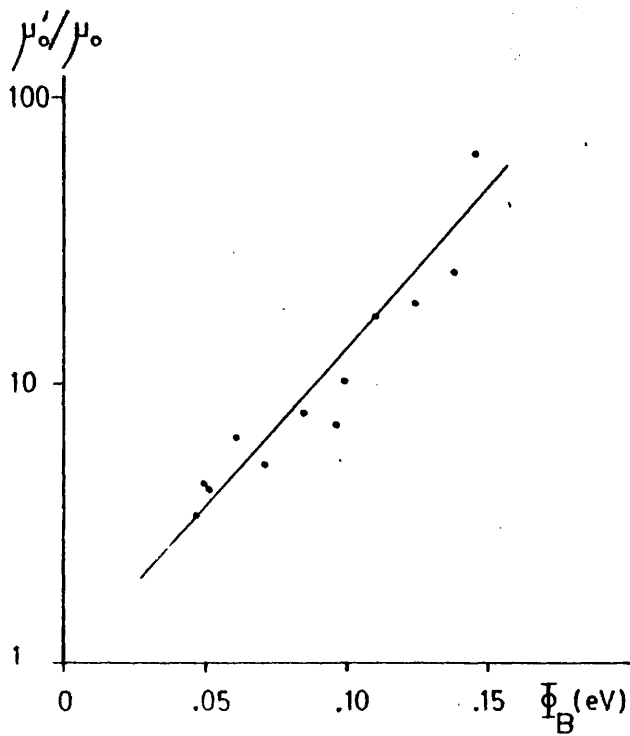


FIG. 15

IV. COMPARACION CON OTROS RESULTADOS

A efectos de comparar nuestros resultados con los obtenidos por otros autores, presentamos en la Tabla VI los parámetros de transporte de láminas delgadas de CdS producidas por pulverización R.F. (39), evaporación térmica en vacío (122) y nebulización química (19). En todos los casos presentados, el crecimiento se realizó sobre sustratos amorfos, impidiéndose por tanto un crecimiento epitaxial.

ρ (Ω .cm)	μ ($\text{cm}^2/\text{V.sg}$)	n (cm^{-3})	t_{grano} (μm)	Método crec.	Referencia
1,6 27	8,7 4,4	$4,5 \times 10^{17}$ $5,3 \times 10^{16}$	0,05-0,1	pulv.R.F.	Este trabajo
10^2	10	5×10^{15}	x	pulv.R.F.	(39)
$1,5 \times 10^3$ 10	0,2 6	2×10^{16} 10^{17}	0,1	nebuliz.	(19)
4×10^2 40	16	10^{15} 10^{16}	0,02-0,2	Evap.	(122)

TABLA VI

Los datos que presentamos de nuestras películas, corresponden a dos ciclos de pulverización en los que se obtuvo baja resistividad.

El comportamiento de la movilidad en función de la inver

sa de la temperatura absoluta, para las tres referencias citadas, así como para una película obtenida en condiciones de baja resistividad (534 J), se presenta en la Fig. 16.

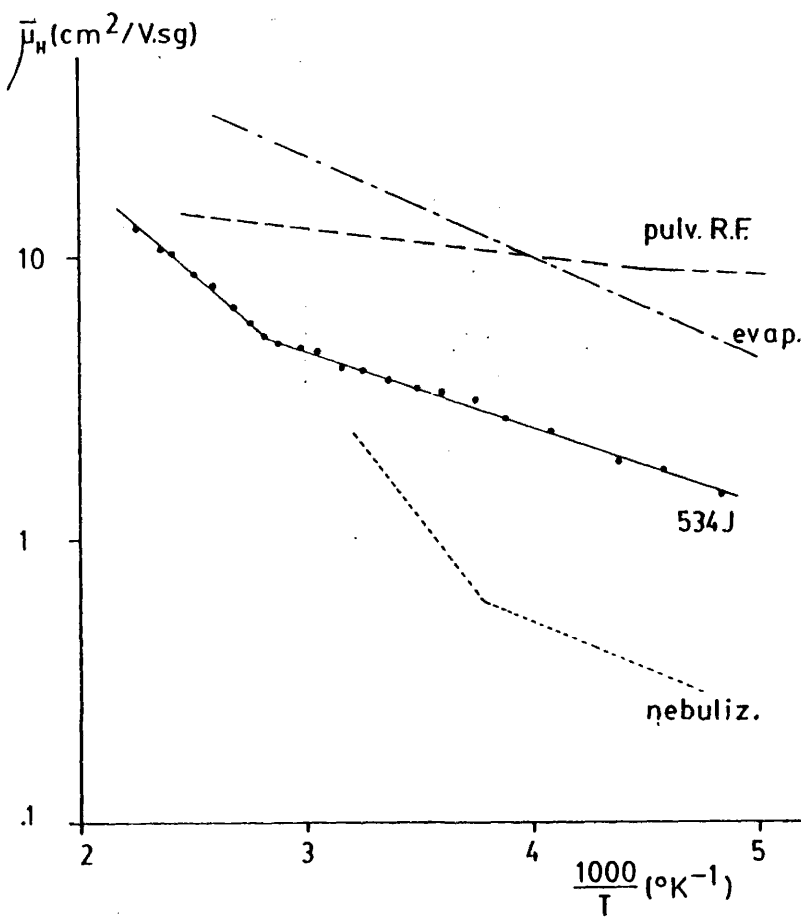


FIG. 16

En las películas producidas por pulverización y nebulización, se observa un comportamiento análogo, con dos energías de activación diferentes que como ya hemos visto, se asocian a las barreras intercristalinas y a la conducción por efecto túnel a través de las mismas a bajas temperaturas. En los tres casos presentados, salvo en el de nebulización, donde la concentración de portadores presentó un comportamiento constante con la temperatura, la conducción de portadores correspondió a la emisión térmica de los mismos a la banda de conducción desde centros de impurezas.

Un análisis detallado de la bibliografía demuestra que los parámetros de transporte de láminas delgadas de CdS, bajo apropiadas condiciones de producción, presentan unos excelentes valores de movilidad (elevada) y de resistividad (baja) cuando se utiliza la técnica de evaporación térmica en vacío, siendo ésta la que hasta el momento, ha proporcionado los mejores resultados en dispositivos, principalmente fotovoltaicos, donde se ha utilizado una capa de CdS en la que se requería junto a una elevada movilidad, una baja resistividad.

Mediante la técnica de nebulización, los resultados que se obtienen son en general bastante pobres, debido a los valores poco adecuados de los parámetros de transporte. Además, la composición del depósito final suele contener porcentajes elevados de elementos que intervienen en la reacción química de formación de la capa de CdS y que en general resultan difíciles de eliminar (O_2 , C, etc.).

Cuando se utiliza la técnica de pulverización, resulta difícil optimizar los parámetros de producción para obtener valores elevados de movilidad y bajos de resistividad, proceso que se asocia a la mayor "violencia" de esta técnica de crecimiento. Sin embargo, mediante una cuidadosa elección de las condiciones de producción, es posible obtener valores aceptables para estos parámetros y por tanto, parece posible la utilización de tales películas

en dispositivos electrónicos, en particular si éstas una vez realizadas, se someten a algún tipo de tratamiento postdeposición capaz de mejorar sus características.

CONCLUSIONES

Tras realizarse, en el Capítulo I, una introducción al grupo de semiconductores compuestos II-VI y en particular al CdS, así como a las técnicas de producción del mismo y a sus aplicaciones, se detallan a continuación las principales aportaciones de la presente memoria, divididas en los siguientes apartados:

Proceso de producción

Se estudia el proceso de producción de pulverización de radio frecuencia. Los factores más importantes de dicho estudio son la velocidad de crecimiento y la uniformidad y distribución del depósito, tanto en el sustrato como en las paredes laterales del recinto que confina la descarga.

La velocidad de crecimiento es función de gran número de parámetros. Hemos estudiado ésta en función de cuatro variables de producción:

- Tensión del blanco.

La velocidad de crecimiento, determinada en el centro del portasustratos, se estudia para tensiones de blanco comprendidas entre 500 y 1600 Volt. a cuatro presiones de trabajo diferentes, encontrándose una dependencia con dicha tensión de blanco para cada una de ellas de la forma:

$$v(\text{\AA}/\text{min}) = 0,71 v - 182 \quad \text{para } 2 \text{ mTorr}$$

$$v(\text{\AA}/\text{min}) = 0,88 v - 275 \quad \text{para } 5 \text{ mTorr}$$

$$v(\text{\AA}/\text{min}) = 1,08 v - 377 \quad \text{para } 10 \text{ mTorr}$$

$$v(\text{\AA}/\text{min}) = 1,12 v - 460 \quad \text{para } 20 \text{ mTorr}$$

- Temperatura del portasustratos.

La velocidad de crecimiento disminuye a medida que aumenta la temperatura del portasustratos desde la ambiente hasta 300°C. Dicha disminución se asocia a la reevaporación sufrida por el material.

- Tensión de polarización del portasustratos.

La velocidad de crecimiento aumenta ligeramente cuando se polariza el portasustratos a una tensión situada en torno a -25 Volt. Este efecto se asocia a la mayor ionización del gas de la descarga provocado por los electrones secundarios emitidos por el sustrato durante su bombardeo. A tensiones de polarización superiores, disminuye la velocidad de crecimiento debido a la repulverización del propio material depositado en el sustrato.

- Presión del gas de la descarga.

La velocidad de crecimiento, estudiada para cuatro tensiones de blanco diferentes, pasa por un máximo situado en torno a 10 mTorr. La disminución de la misma que ocurre a presiones superiores, se asocia a un proceso de difusión del material extraído del blanco, de forma que éste puede perderse por difusiones laterales o incluso, retrodispersarse hacia el propio blanco. Este proceso se estudia en detalle, analizándose el perfil del depósito obtenido tanto en el portasustratos como en las paredes laterales del recinto que confina la descarga. Los resultados obtenidos se justifican en base a un modelo de transporte que explica la forma de los depósitos laterales obtenidos y que al mismo tiempo, permite hacer una estimación cualitativa del tipo de transporte que sufren las partículas de material extraído del blanco, pudiendo diferenciarse entre transporte por vuelo directo o por difusión.

El caracter resistivo de la impedancia del plasma, se determina representandose la tensión aplicada al blanco frente a la potencia cedida por la fuente de radio frecuencia, encontrándose, para cuatro presiones de trabajo, las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} V &= 1100 W^{.49} && \text{para } 2 \text{ mTorr} \\ V &= 1000 W^{.45} && \text{para } 5 \text{ mTorr} \\ V &= 928 W^{.47} && \text{para } 10 \text{ mTorr} \\ V &= 876 W^{.49} && \text{para } 20 \text{ mTorr} \end{aligned}$$

El valor del exponente de W , próximo a .5, confirma la naturaleza resistiva del plasma. Así mismo, el valor de la constante numérica que multiplica a W implica, al mismo tiempo, una disminución en el valor de la impedancia conforme sube la presión de trabajo.

Interacción del proceso de producción con las propiedades físicas del CdS.

Se estudian la influencia que tienen las variables de producción ya mencionadas sobre las propiedades físicas, en particular las eléctricas de las láminas delgadas de CdS. Debido al fuerte efecto de calentamiento que provoca en el sustrato el bombardeo del mismo por los electrones secundarios emitidos por el blanco durante el proceso de pulverización, las propiedades físicas del CdS fueron esencialmente idénticas cuando éstas se crecieron a temperaturas superiores al ambiente, independientemente de que este calentamiento lo provoque el calefactor exterior del sistema o el propio proceso de extracción, a través del bombardeo electrónico ya mencionado.

Los resultados obtenidos mediante el empleo de una u otra de dichas variables de producción, confirman plenamente estos argumentos. Esto implica que el único efecto provocado por el bombardeo

electrónico, es el calentamiento del sustrato y no el posible daño que pudiera provocar en el depósito.

Para estas dos variables de producción, se observa cómo la resistividad sufre un fuerte incremento conforme sube la temperatura de crecimiento (obtenida mediante una u otra de las variables de producción ya referidas), efecto que asociamos a la mejora en la estequiometría del material depositado conforme sube esta temperatura. Al mismo tiempo, el "gap" óptico permanece insensible a ambas variables de producción y se sitúa en 2,31 eV, mientras que el tamaño de grano sube de 500 Å a 2000-3000 Å conforme aumenta la temperatura de crecimiento.

Las propiedades físicas del CdS son, así mismo, idénticas cuando se modifican las otras dos variables de producción, es decir, tensión de polarización del portasustratos y presión del gas de la descarga. En efecto, la única variable de las dos que influye sobre las propiedades del depósito resultante, es la tensión de polarización del portasustratos, ya que el efecto de la presión sobre esas propiedades, se manifiesta a través de la tensión de autopolarización a que se colocan los sustratos, magnitud ésta dependiente de la presión del gas de la descarga. En concreto, el valor de la resistividad presenta un mínimo para una polarización efectiva (en la que se incluye, por tanto, el valor de la tensión de autopolarización) situada entre -20 y -60 Volt., siendo tanto más elevado el valor de dicha resistividad cuánto mayor o menor es la tensión de polarización. Dicho mínimo, se asocia a la repulverización selectiva de impurezas que tiene lugar en el portasustratos por acción del bombardeo iónico que sufren los mismos. Cuando la tensión de polarización es muy elevada, se observa un progresivo incremento en el valor de la resistividad, que asociamos al fuerte daño estructural que provoca el bombardeo iónico del depósito. Los resultados de medidas ópticas y estructurales, confirman plenamente estas hipótesis.

Por lo tanto, sólo dos variables de producción de las cuatro analizadas, son realmente independientes, e influyen sobre las propiedades físicas del depósito, modificando en un caso la estequiometría y cristalinidad del material obtenido y en otro dicha cristalinidad así como la cantidad de impurezas absorbidas por la propia película durante su crecimiento.

En conclusión, seleccionando adecuadamente las variables de producción, es posible obtener una película de CdS cuyas propiedades, tanto eléctricas como ópticas y estructurales, se pueden modificar de una forma controlada en amplios márgenes.

Fenómenos de transporte en CdS.

Se estudian los procesos de transporte que tienen lugar en las láminas de CdS y se interpretan los resultados en base a un modelo de semiconductor policristalino ya establecido y adaptado a nuestro caso particular. De estos resultados, se concluye que los procesos de transporte son diferentes según sea el valor de la resistividad del material. Para las láminas de alta resistividad ($\rho > 10^3 \Omega \cdot \text{cm.}$), la conducción de portadores se realiza a través de la banda de conducción, una vez que éstos han sido emitidos a la misma por excitación térmica desde centros de impurezas, que asociamos a la presencia de lagunas de azufre, en grado de ionización variable. La dispersión de portadores, obedece a un mecanismo de dispersión por barreras intercristalinas, con un valor para la altura de la barrera comprendido entre .04 y .06 eV, independientemente del valor de la resistividad.

Para las películas de baja resistividad ($\rho < 10^3 \Omega \cdot \text{cm.}$), el mecanismo de conducción de portadores es más complejo que en el caso anterior, produciéndose la excitación térmica desde multitud de centros de impureza, que parecen estar distribuidos de forma continua dentro del "gap" prohibido. En el caso de películas de muy baja resistividad ($\rho < 10 \Omega \cdot \text{cm.}$), la conducción tiene lugar a tra-

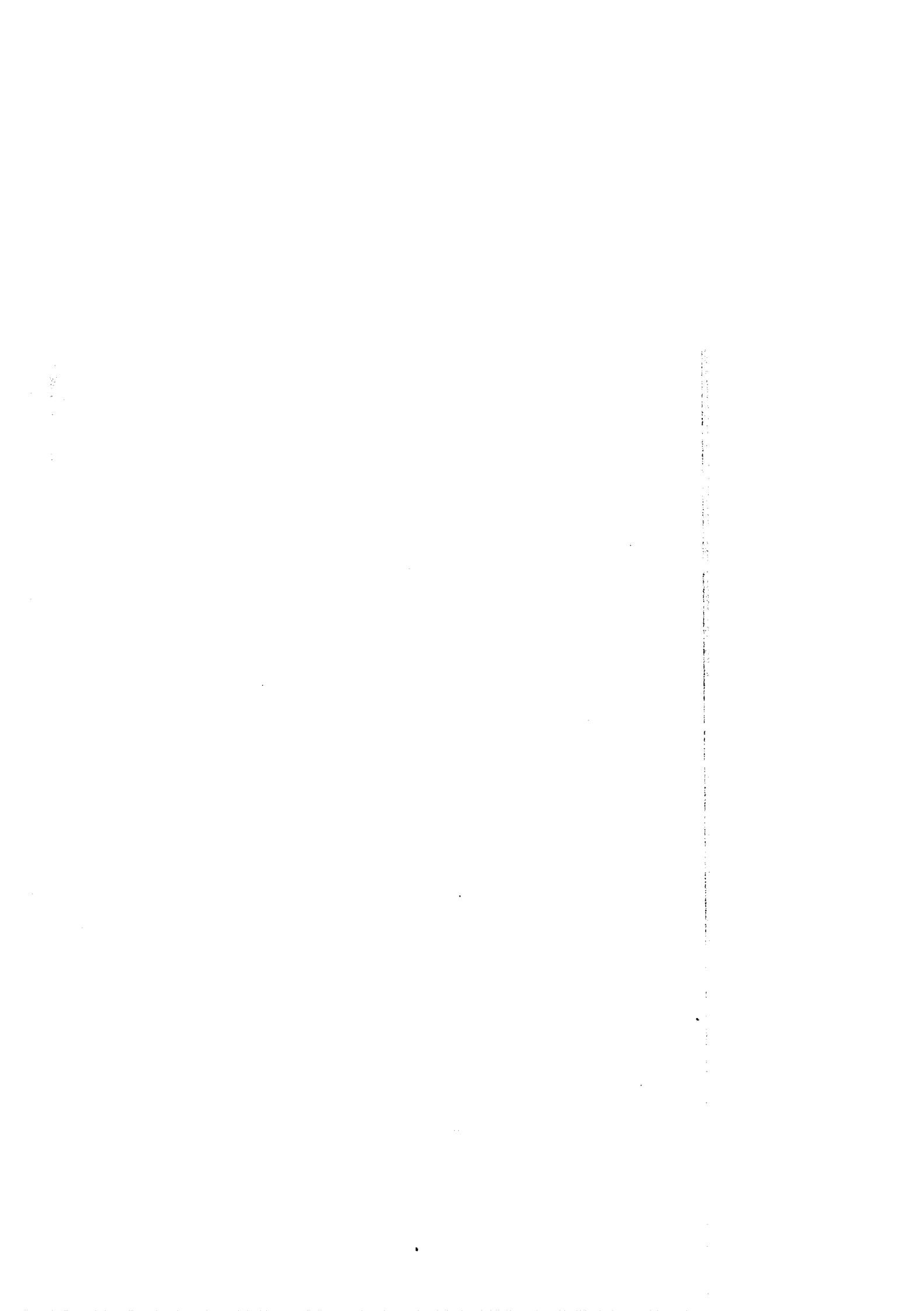
vés de una banda de impurezas originada por el solapamiento de las funciones de onda de los centros de impureza, al estar éstos presentes en gran número. La dispersión de portadores obedece, como en el caso anterior, a un mecanismo de dispersión por barreras intercristalinas, observándose además un proceso de conducción por túnel a través de la barrera, a bajas temperaturas.

Las discrepancias existentes entre los resultados experimentales y el modelo de dispersión por barreras intercristalinas de Petritz, se justifican suponiendo una dependencia de la barreira intercristalina con la temperatura de la forma:

$$\phi_B = \phi_0 (1 + \alpha T)$$

lo que conduce a interpretar el valor numérico de la altura de la barrera intercristalina, determinado experimentalmente, como el valor de ésta extrapolado al cero absoluto.

La comparación del conjunto de resultados obtenidos en la presente memoria con los obtenidos por otros autores, mediante empleo de otras técnicas de producción, nos lleva a la obtención de parámetros eléctricos, ópticos y estructurales con valores próximos a los necesarios para la obtención de dispositivos fotovoltaicos, quedando por tanto abierta esta línea de trabajo para un futuro próximo.



REFERENCIAS

1. B. RAY. "II-VI Compounds". Perg. Press. Oxford, 1969.
2. F.V. SHALLCROSS. RCA Rev. 28 (1967) 569.
3. R.H. BUBE. "Electronic Properties of Crystalline Solids". Academic Press. New York, 1974.
4. B.O. SERAPHIN. "Topics in Applied Physics". Vol. 13. "Solar Energy Conversion". Springer Verlag. Berlin, 1979.
5. C.H. WU y R.H. BUBE. J. Appl. Phys. 45 (1974) 648.
6. R.W. SMITH y A. ROSE. Phys. Rev. 97 (1955) 1531.
7. H. FUJITA et al. J. Phys. Soc. Jap. 20 (1965) 109.
8. L. DAWERITZ. J. Crys. Growth. 23 (1974) 307.
9. S.M. SZE. "Physics of Semiconductor Devices". J. Wiley and Sons. New York, 1969.
10. U. BUGET y G.T. WRIGHT. Brit. J. Appl. Phys. 16 (1965) 1457.
11. K.H. NICHOLAS y J. WOODS. Brit. J. Appl. Phys. 15 (1964) 783.
12. R. LUDEKE. J. Vac. Sci. Technol. 8 (1968) 199.
13. H.H. WOODBURY. Phys. Rev. B. 9 (1974) 5188.
14. L.D. PARTAIN et al. J. Appl. Phys. 50 (1979) 551.
15. K.V. SHALIMOVA. "Física de los Semiconductores". MIR. Moscu, 1975.
16. O.S.H. CHEN y A.E. HILL. Thin Solid Films. 35 (1976) 337.
17. R.R. CHAMBERLAIN y J.S. SKARMANN. J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 86.
18. J. VEDEL y E. CASTEL. Colloque International sur L'Electricite Solaire, pg. 333. Toulouse, 1975.
19. Y.Y. MA y R.H. BUBE. J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1430.

20. M. ARIENZO y J.J. LOFERSKI. J. Appl. Phys. 51 (1980) 3393.
21. K. MITCHELL et al. J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 909.
22. A. FARENBRUCH et al. Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 605.
23. J. DRESNER y F.V. SHALLCROSS. J. Appl. Phys. 34 (1963) 239.
24. F.A. PIZZARELIO. J. Appl. Phys. 35 (1964) 2730.
25. N. ROMEO et al. Thin Solid Films. 43 (1977) L15.
26. S. WAGNER et al. J. Crys. Growth. 39 (1977) 128.
27. A. LOPEZ-OTERO. Thin Solid Films. 49 (1978) 3.
28. N.G. DHEERE et al. Thin Solid Films. 60 (1979) 257.
29. N. ROMEO et al. Thin Solid Films. 55 (1978) 413.
30. L. HOLLAND. "Vacuum Deposition of Thin Films". Chapman and Hall Ltd. Londres, 1970.
31. L.J. MAISSEL y R. GLANG. "Handbook of Thin Film Technology". Mc Graw-Hill. New York, 1970.
32. W.D. WESTWOOD y D.M. MATTOX. "Sputtering, Short Course". Vacuum Science and Technology, 1979.
33. J.L. VOSSFN. J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 319.
34. J.W. COBURN y E. KAY. J. Appl. Phys. 43 (1972) 4965.
35. S. DURAND et al. Thin Solid Films. 11 (1972) 237.
36. E. KRİKORIAN y J. SNEED. "Handbook of Thin Film Technology". Cap. 10.
37. L. HOLLAND y C.R.D. PRIESTLAND, Vacuum. 22 (1972) 143.
38. D.B. FRASER y H. MELCHIOR. J. Appl. Phys. 43 (1972) 3120.
39. M. LICHTENSTEIGER y I. LAGNADO. J. Vac. Sci. Technol. 7 (1970) 318.
40. C.J. CALBICK. "Physics of Thin Films". Vol. 2. Academic Press. New York, 1964.
41. A. ROSE. "Concepts in Photoconductivity and Allied Problems". R.E. Krieger Publishing Co. Huntington, 1978.

42. S. BORONKAY et al. Le Vide. 32 (1977) 94.
43. T.J. COUTS. "Active and Passive Thin Film Devices". Academic Press. New York, 1978.
44. D.C. REYNOLDS et al. Phys. Rev. 96 (1954) 533.
45. J.J. LOFERSKI, J. Appl. Phys. 27 (1956) 777.
46. A.G. MILNES y D.L. FEUTCH. "Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions". Academic Press. New York, 1972.
47. J.L. SHAY et al. J. Appl. Phys. 47 (1976) 614.
48. K.J. BACHMANN et al. Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 121.
49. K. MITCHELL et al. J. Appl. Phys. 48 (1977) 4365.
50. N. NAKAYAMA et al. Jap. J. Appl. Phys. 19 (1980) 703.
51. J.L. SHAY et al. Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 89.
52. L.L. KAZMERSKI et al. Resúmenes de la 13 Conferencia de Especialistas Fotovoltaicos.
53. C. COLUZZA et al. Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 569.
54. R.B. HALL et al. Thin Solid Films. 63 (1979) 203.
55. J.A. THORNTON y W.W. ANDERSON. Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 622.
56. W.D. WESTWOOD. Prog. Surf. Sci. 7 (1976) 71.
57. W. DAVIS y T.A. VANDERSLICE. Phys. Rev. 131 (1963) 219.
58. P. SIGMUND. Phys. Rev. 184 (1969) 383.
59. E. KAY. 1^{er} Colloque International de Pulverisation Catodique. Montpellier, 1973.
60. W.D. WESTWOOD. J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 1.
61. K.L. CHOPRA. "Thin Film Phenomena". Mc. Graw-Hill. New York, 1969.
62. J.L. VOSSEN, J. Vac. Sci. Technol. 8 (1971) 512.
63. J.L. VOSSEN y J.J. O'NEILL. RCA Rev. 29 (1968) 149.
64. K. RADLER et al. Thin Solid Films. 59 (1979) 13.

65. R.E. HURLEY. Thin Solid Films. 86 (1981) 241.
66. S.S. LAU et al. J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 1196.
67. J.E. GREENE y C.E. WICKERSHAM. J. Appl. Phys. 47 (1976) 3630.
68. C.E. WICKERSHAM y J.E. GREENE. Phys. Stat. Sol. (A). 47 (1978) 329.
69. J.E. GREENE et al. J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 177.
70. J.J. CUOMO et al. J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 34.
71. K. STAROSTA et al. Thin Solid Films. 61 (1979) 241.
72. P. SIGMUND. "Topics in Applied Physics". Springer Verlag. Berlin, 1981.
73. G. FALCONE et al. Z. Phys. A. 301 (1981) 101.
74. A. AMITH. J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 313.
75. D.L. GREENAWAY. "Optical Properties and Band Structure of Semiconductors". Perg. Press. Oxford, 1978.
76. S. COUVE et al. Thin Solid Films. 15 (1973) 223.
77. V.S. VAVILOV. "Effects of Radiation on Semiconductors". Consultants Bureau. New York, 1965.
78. L.J. VAN DER PAW. Philips. Res. Repts. 13 (1958) 1.
79. A.G. SHIKALGAR y S.H. PAWAR. Phys. Mag. B. 40 (1979) 139.
80. L.L. KAZMERSKI. "Polycrystalline and Amorphous Thin Film Devices". Academic Press. New York, 1980.
81. W. MULLER et al. Thin Solid Films. 59 (1979) 327.
82. H. OKIMURA et al. Jap. J. Appl. Phys. 6 (1967) 908.
83. B. WILSON y J. WOODS. J. Phys. Chem. Sol. 34 (1978) 171.
84. I. MARTIL et al. Thin Solid Films. 90 (1982) 253.
85. J.C.C. FAN y F.J. BACHNER. J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1721.
86. L.L. MAISSEL y P.M. SCHAIBLE. J. Appl. Phys. 36 (1965) 237.
87. H. MATINO y T. USHIDORA. IBM J. Res. Develop. 21 (1977) 276.

88. J.J. CUOMO et al. J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 79.
89. Y. IGASAKI et al. Thin Solid Films. 70 (1980) 17.
90. J.H. WOHLEGMUTH et al. Can. J. Phys. 54 (1976) 785.
91. VON ENGEL. "Ionized Gases". Oxford Clarendon Press. Oxford, 1955.
92. L. HOLLAND et al. "Vacuum Manual". E y F.N. Spon. Londres, 1974.
93. R.E. JONES et al. J. Appl. Phys. 38 (1967) 4656.
94. D.M. HOGHES y G. CARTER. Phys. Stat. Sol. (A). 25 (1968) 449.
95. D.A. ANDERSON et al. J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 906.
96. S.J. CZYAZK. J. Opt. Soc. Am. 47 (1957) 240.
97. P. BLOOD y J.W. ORTON. Rep. Prog. Phys. 41 (1978) 157.
98. J.W. ORTON y M.J. POWELL. Rep. Prog. Phys. 43 (1980) 1263.
99. J. VOLGER. Phys. Rev. 79 (1950) 1023.
100. J. HELESKIVI y T. SALO. J. Appl. Phys. 43 (1972) 740.
101. J. JERHOT y V. SNEJDAR. Thin Solid Films. 52 (1978) 379.
102. M.J. CAPERS y M. WHITE. Thin Solid Films. 15 (1973) 5.
103. M.G. MATHEW y K.S. MENDELSON, J. Appl. Phys. 45 (1974) 4370.
104. G.H. BLOUNT et al. J. Appl. Phys. 41 (1970) 2190.
105. H.L. KWOK y W.C. SIU, Thin Solid Films. 61 (1979) 249.
106. H.L. KWOK y R.H. BUBE. J. Appl. Phys. 44 (1973) 138.
107. C.S. HUNG, Phys. Rev. 79 (1950) 727.
108. R.M. HILL, Thin Solid Films. 12 (1972) 367.
109. N.F. MOTT y E.A. DAVIS. "Electronic Processes in non Crystalline Solids". Clarendon Press. Oxford, 1971.
110. A.K. JONSCHER, J. Vac. Sci. Technol. 8 (1970) 135.
111. R.L. PETRITZ, Phys. Rev. 104 (1956) 1508.
112. J.W. ORTON et al. Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 557.

113. R.G. MANKARIOUS. Sol. St. Electron. 7 (1964) 702.
114. J. HUMENBERGER et al. Thin Solid Films. 90 (1982) 101.
115. W.P. BLEHA et al. J. Vac. Sci. Technol. 7 (1969) 135.
116. H. BERGER et al. Phys. Stat. Sol. 33 (1969) 417.
117. N. PAVASKAR y C. MENEZES. Jap. J. Appl. Phys. 8 (1971) 199.
118. J.Y. LEONG y J.H. YEE. Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 601.
119. R.A. BURMEISTER y D.A. STEVENSON. Phys. Stat. Sol. (A). 24 (1967) 683.
120. A. KUBOVY y M. JANDA, Phys. Stat. Sol. (A). 36 (1976) 101.
121. C.H. SEAGER y G.E. PIKE. Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 709.
122. L.L. KAZMERSKI et al. J. Appl. Phys. 43 (1972) 3515.

