



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICA

**“DESARROLLO Y ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS TERNARIAS DE
 $Cd_{1-x}Mg_xTe$ (X = 0 HASTA 0.7) PARA APLICACIONES EN DISPOSITIVOS
FOTOVOLTAICOS DE MAYOR BRECHA DE ENERGÍA”**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M.I. ROGER CASTILLO PALOMERA

TUTOR:
DR. XAVIER MATHEW, IER UNAM

COMITÉ TUTOR:
DRA. HAILIN ZHAO HU, IER UNAM
DRA. NINI ROSE MATHEWS, IER UNAM
DR JOSÉ SANTOS CRUZ, UAQ
DR. JESÚS MUÑIZ SORIA, IER UNAM

TEMIXCO MORELOS, DICIEMBRE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Zhao Hu Hailin
Secretario: Dr. Muñiz Soria Jesús
Vocal: Dr. Mathew Xavier
1^{er.} Suplente: Dr. Santos Cruz José
2^{d o.} Suplente: Dr. Pantoja Enríquez Joel

Instituto de Energías Renovables-UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Xavier Mathew

A handwritten signature in black ink, reading "Xavier Mathew", written over a horizontal dashed line.

FIRMA

Dedicatoria

A toda la familia Castillo Palomera, a mi hijo Abadallam Castillo Trejo, quien es uno de los motivos para seguir adelante, muy en especial a mis padres Gregoria Palomera Rodríguez y Joel Castillo Alamilla quienes me han apoyado a continuar avanzando, pese a todos los problemas que se viven día a día.

Y por supuesto a ti... MyR

Cuando creíamos que teníamos todas las respuestas, de pronto cambiaron todas las preguntas...

Mario Benedetti

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma México** y al **Instituto de Energías Renovables**, por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto de tesis.

Al **Dr. Xavier Mathew**, por su apoyo, disposición y paciencia en la realización de este y otros trabajos... le agradezco.

A los integrantes del comité tutorial y miembros del jurado: **Dra. Nini Rose Mathews**, **Dra. Hailin Zhao Hu**, **Dr. Joel Pantoja Enríquez**, **Dr. José Santos Cruz**, **Dr. Jesús Muñiz Soria**, por el tiempo que dedicaron a este trabajo, por las críticas y sugerencias que permitieron enriquecer el mismo.

Una mención especial para el **Dr. Omar Sarracino Martínez** y la **Dra. Nini Rose Mathews**, por el apoyo incansable brindado en la finalización de este proyecto, por sus comentarios y aportaciones...mil gracias.

A la **Universidad Politécnica de Chiapas**, a sus directivos, **Mtra. Rebeca Blanco**, **Mtro. Navor Ballinas**, a todos mis compañeros que son **UPChiapas!!**,... a todos ellos.

Al **Dr Arturo Martínez Ayala**, **M.C. Gildardo Casarrubias**, **Dra. Bindu Krishnan**, **Segura**, **M.C. José Campos Álvarez**, **M.C. María Luisa Ramón García**, por los diferentes apoyos técnicos y académicos prestados en la realización de este trabajo.

Agradezco a los proyectos **CONACYT CEMIE-SOL P25** y **SENER-CONACyT 117891**, por el aporte económico brindado a través de sus proyectos.

Resumen

La necesidad de obtener energía eléctrica de cualquier fuente es imprescindible hoy en día, las tecnologías basadas en sistemas fotovoltaicos es una ruta adecuada para éste fin, para ello es necesario realizar nuevas investigaciones y desarrollar nuevos materiales para aumentar la eficiencia de estos sistemas. El CdTe es un material comercializado ampliamente para módulos fotovoltaicos pero su eficiencia ha llegado a valores teóricos, la eficiencia reportada más reciente es en rango de 20%, por ello y aprovechando los diversos conocimientos que se tiene actualmente de éste material, es viable combinarlo y realizar aleaciones las cuales podrían ser aplicadas en celdas solares tipo tándem, que pueden llegar a tener eficiencias teóricas mayores que la del CdTe. En este trabajo se obtiene aleaciones ternarias del CdTe dopado con Mg, obteniendo brechas de banda desde 1.5 eV para el CdTe hasta los 2.12 eV lo cual se logró variando la concentración de Mg, la técnica usada fue co-evaporación, con éste equipo es posible variar la razón de depósito del Mg manteniendo fija la del CdTe para así lograr el objetivo. Las películas obtenidas fueron caracterizadas mediante rayos x, los cuales muestran que sigue conservando la estructura del CdTe y presentando un aumento en la brecha de banda conforme aumenta la cantidad de Mg. El material se caracterizó utilizando diferentes herramientas experimentales tales como espectroscopia UV-Vis, Raman, XPS, AFM, fotorepuesta, etc. Las películas muestran una alta transmisión, buena adherencia y uniformidad, se confirma la presencia de Mg mediante EDS, así como por una formula experimental que utiliza valores de brecha de energía. Las propiedades optoelectrónicas muestran que la película delgada obtenida puede usarse como un absorbedor en celdas superiores con estructuras tipo tándem.

Abstract:

The need to obtain electricity from any source is essential today, and photovoltaic (PV) technology is a suitable route for this purpose. Hence, it is necessary to carry out new research and develop new materials to increase the efficiency of PV systems. CdTe is a well-studied and commercialized PV material since many years, but its efficiency has not yet reached the theoretical limits; the recently reported efficiency is in the range of 20%. In this context, by taking advantage of the knowledge that is currently available of this material, it is feasible to make alloys based on CdTe, which could be applied in tandem solar cells, which may result in higher efficiency devices. In this work we obtain ternary alloys by incorporating Mg in CdTe, opening the band gap of CdTe from 1.5 eV to 2.12 eV which was achieved by varying the Mg content. The material was developed by co-evaporation of CdTe and Mg, which permitted to vary the evaporation rates in order to achieve the required composition. The obtained films were studied by X-ray analysis, which show that the structure of the CdTe continues to be preserved even when the band gap increases as the amount of Mg increases. The material was characterized using different experimental tools such as UV-Vis spectroscopy, Raman, XPS, AFM, photoresponse, etc. The films show high transmission below band gap region, good adhesion, and spatial uniformity. The Mg content was quantified by EDS as well as by applying a formula using values of band gap. The optoelectronic properties show that the obtained thin-film can be used as a top-cell absorber in tandem structures.

CONTENIDO GENERAL

Resumen	v
Abstract	vi
CAPITULO 1. Introducción	1
1.1 Hipótesis	4
1.2. Objetivo general	4
1.2.1. Objetivos específicos	4
1.3. Justificación.....	5
1.4. Antecedentes de celdas solares basadas en CdTe-Mg	6
CAPÍTULO 2. Desarrollo experimental y técnicas de caracterización.....	11
2. Experimentación.....	11
2.1. Depósito de películas delgadas.	11
2.2. Preparación de sustratos	14
2.3. Técnicas de caracterización.....	15
2.3.1. Caracterización por UV-vis	16
2.3.2. Difracción de rayos X.....	17
2.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	20
2.3.4. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	20
2.3.5. Caracterización de Cd _{1-x} Mg _x Te por XPS.	21
2.3.6. Espectrometría de Masas de Iones Secundarios SIMS.....	22
2.3.7. Espectroscopía Raman.....	23
CAPÍTULO 3. Resultados y discusión.....	25
3. Resultados y discusión.....	25
3.1. Espectrofotometría UV-vis	25
3.2. Difracción de rayos X.....	28
3.3.Microscopía Electrónica de Barrido SEM y Fuerza Atómica AFM.	36
3.4. Espectroscopía de Energía Dispersiva EDS	39
3.5. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X XPS.....	42

3.6. Análisis por Espectroscopia de Masas de Iones Secundarios (SIMS).....	45
3.7. Espectroscopía Raman.....	47
3.8. Fotorespuesta	49
CAPÍTULO 4. Conclusiones	55
4.1. Conclusiones.....	55
4.2. Trabajo Futuro.....	56
4.3. Productividad	56
REFERENCIAS GENERALES.....	58

CAPÍTULO 1. Introducción

Uno de los principales problemas actuales a nivel mundial es sin duda la generación de energía eléctrica, ya que la sociedad depende enormemente de ella y se colapsaría si ésta llegara a fallar. La mayor parte de ésta energía es obtenida por medio de las llamadas energías no convencionales o no renovables, una de las alternativas viables a la generación por combustibles fósiles son las llamadas energías renovables ya que tienen baja o nula emisión de contaminantes y aunque actualmente son costosas es una de las mejores alternativas a futuro.

Dentro de las llamadas energías renovables, la energía solar ocupa una de los principales lugares de aprovechamiento, estudio y desarrollo a nivel mundial. Se ha calculado que la energía que llega a la superficie terrestre es de aproximadamente 89,000TW, pero aunque no es posible aprovechar el total de ésta energía tan solo con el 0.02 % que se capturara sería suficiente para satisfacer las necesidades energéticas actuales [Jefferson W. *et al.*, 2005].

La energía que emana del sol se va atenuando conforme va ingresando en la atmosfera terrestre debido a la interacción con el campo magnético de la tierra fenómenos de absorción y reflexión en las diferentes capas, debido a estos escudos es que no somos aniquilados por la radiación solar, esta atenuación se pueda ejemplificar en una gráfica llamada espectro solar.

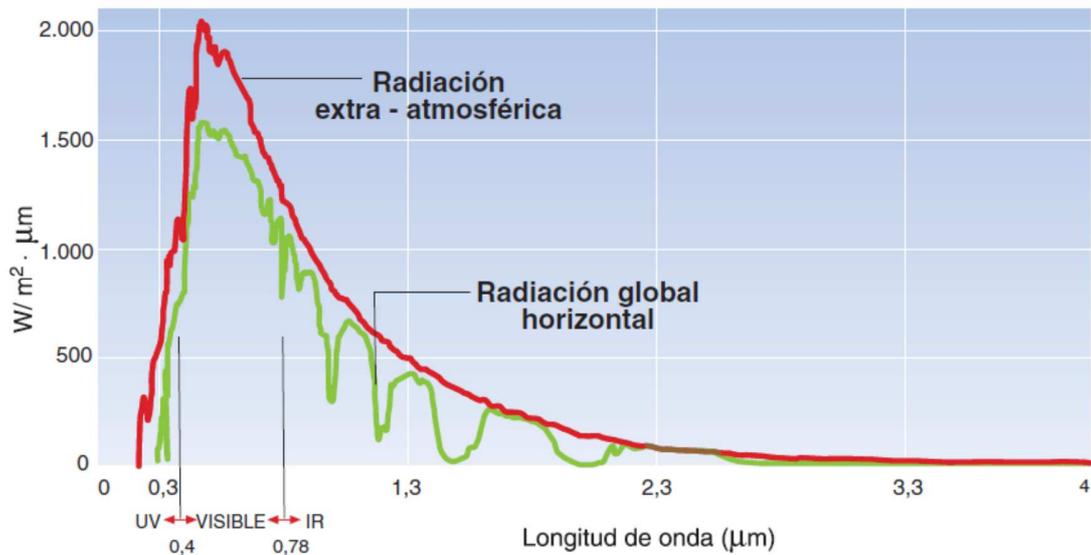


Figura 1.1. Espectro solar de la radiación extraterrestre y en la superficie de la tierra,

La forma de transformar la energía solar a energía eléctrica es mediante el llamado efecto fotovoltaico, en la cual la energía radiativa del sol es transformada directamente a energía eléctrica mediante un dispositivo llamado celda solar.

Existen actualmente diversas tecnologías para la fabricación de celdas solares, dentro de las más conocidas son las basadas en silicio monocristalino, policristalino o amorfo, las basadas en $Cu(In,Ga)Se_2$ y las fabricadas con $CdTe$, muchos institutos, universidades y grupos de investigación a nivel mundial se han dedicado al estudio de estos materiales y al desarrollo de otros nuevos y de diferentes tecnologías, en la siguiente figura se muestra el avance de diversas tecnologías a lo largo de los años.

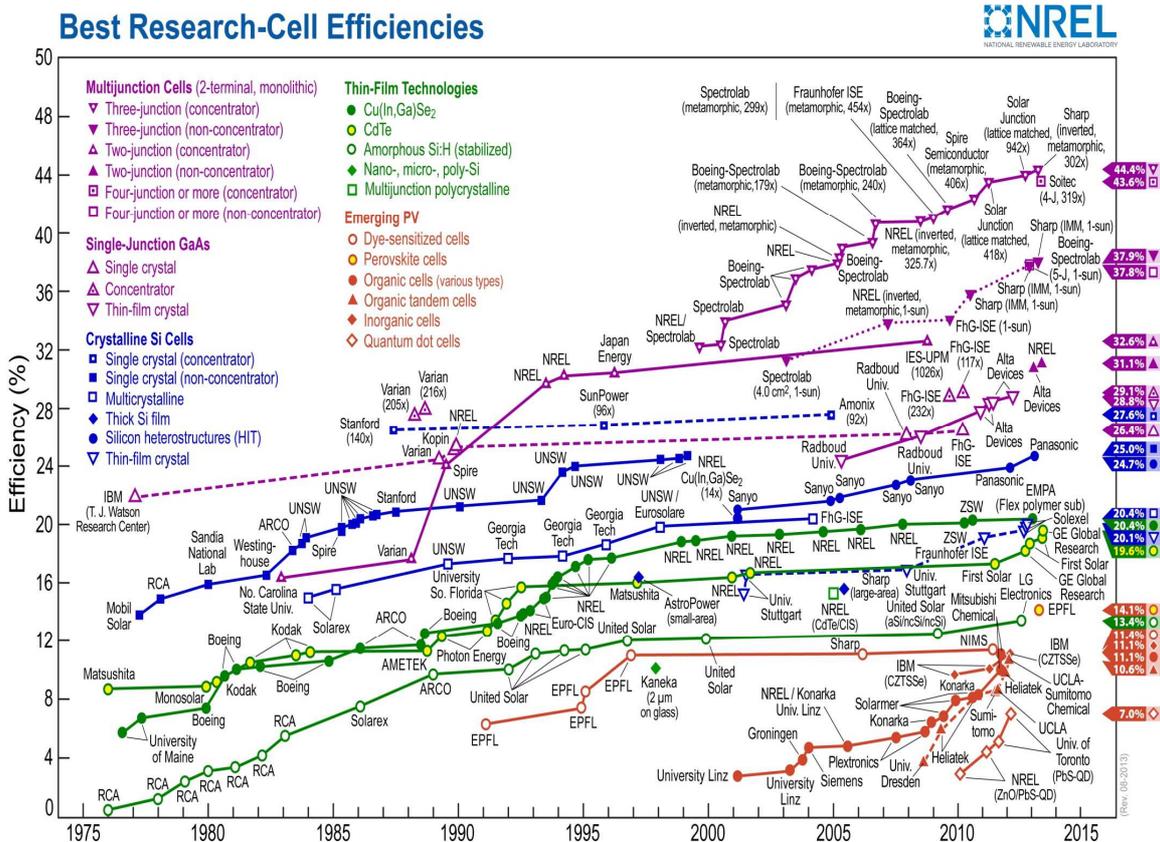


Fig. 2 Avance de las eficiencias a lo largo de los años, NREL 2015.

Los compuestos más investigados son los binarios del grupo III-V, II-VI y ternarios del grupo I-III-VI, pero los mejores resultados se han encontrado en celdas solares basadas en Cu(In,Ga)Se₂ [Wada y Hashimoto, 2001].

En los últimos 30 años el desarrollo del aprovechamiento de la energía solar ha sido considerablemente alto, actualmente la producción mundial de tecnologías basadas en celdas solares se ha incrementado un 40% en promedio anual, si esta tendencia se conserva se podría llegar a los 3GW, lo que permite desarrollar celdas solares más eficientes y con nuevas tecnologías para aplicaciones en edificaciones, viviendas y plantas de generación [Omar Sarracino, Tesis de Doctorado 2011]

1.1 Hipótesis

La brecha de energía del CdTe es 1.45 eV, dopando con Mg a este material se tratará de obtener películas delgadas de $Cd_{1-x}Mg_xTe$ con diferentes brechas de energía mayores a las del CdTe, valores requeridos para una óptima eficiencia de conversión óptica en celdas solares.

1.2. Objetivo general

Desarrollar e identificar la composición de materiales ternarios basados en $Cd_{1-x}Mg_xTe$ más estables y brecha de energía variable en el rango de 1.5 a 1.7eV para aplicaciones en celdas solares superiores tipo tándem.

1.2.1. Objetivos específicos

- Desarrollar películas delgadas de $Cd_{1-x}Mg_xTe$ ($x=0$ a 0.7) por la técnica de co-evaporación en vacío.
- Conocer la estabilidad de la brecha de energía de las películas durante tratamientos posdepósitos a temperaturas en el rango de 400 °C.
- Encontrar los procedimientos y ambientes para mantener la estabilidad y alcanzar la recristalización de las películas.
- Realizar la caracterización estructural, morfológica, composición química, óptica, espectroscópica y opto-electrónica de las películas.
- Publicar un artículo en revista internacional.
- Presentar trabajos en congresos.

1.3. Justificación

La brecha de energía del material CdMgTe puede ser variado desde 1.5 (CdTe) a 3.5 eV (MgTe). Esto abre las posibilidades de desarrollar material de mayor brecha, que puede ser utilizado como celda superior en las celdas solares tipo tandem. El modelo teórico de los dispositivos de doble unión (con dos terminales) muestra que la eficiencia de conversión fotovoltaica puede alcanzar el 25% [Coutts, et al, 2002]. De acuerdo con este modelo, la brecha de la celda superior pueden estar en el rango de 1.45 a 1.9 eV. Como siempre, la selección de la brecha de la celda superior debe tomarse en base a la brecha de banda de la celda inferior. Actualmente el CuInSe₂ y Si, son conocidos como materiales con brecha de energía en el rango de 0.9 a 1.1 eV, que pueden ser usados como celdas inferiores. La selección de estos dos materiales como celdas inferiores limita la brecha de las celdas superiores en el rango de 1.55 a 1.9 eV [Coutts, et al., 2002].

La Brecha de banda de películas delgadas de CdTe es aproximadamente 1.48 eV, por lo tanto una pequeña cantidad de Mg puede abrir la brecha de banda al rango requerido, como se ha mencionado anteriormente. Existen dos problemáticas con la selección de valor de brecha de banda y por lo tanto la composición de CdMgTe: (i) la estabilidad del material, entre más alto es el contenido de Mg mayor es la inestabilidad durante el recocido, (ii) la transmitancia de la radiación con energía menor que la brecha de la celda superior, ya que en una celda tipo tandem, es un criterio muy importante para alcanzar la eficiencia prevista [8]. El desarrollo de CdMgTe para aplicación en las celdas solares es un concepto de reciente aparición, y por lo tanto aún queda mucho por hacer para estabilizar la calidad del material y la tecnología de procesamiento. Este proyecto se enfoca en el desarrollo de aleaciones (CdMgTe) de materiales con brecha de banda en el rango de 1.5 a 1.7 eV por la técnica de co-evaporación y optimizar las condiciones de estabilidad de la brecha del material durante el proceso de tratamiento térmico.

1.4. Antecedentes de celdas solares basadas en CdTe-Mg

A pesar de los esfuerzos considerables dedicado al desarrollo de tecnología de celdas solares CdTe/CdS, las eficiencias alcanzadas se han estancado en 16.5% en los últimos 6 años, aunque la eficiencia práctica puede alcanzar de 18-20 % [Hernandez-Fenollosa, et al., 2003, Meyers y Liu, 1989]

En este contexto, una opción inmediata y viable para alcanzar mayor eficiencia de conversión, es el desarrollo de celdas de multiunión basado en CdTe aprovechando la tecnología actualmente existente para este material. Esta estrategia, permitirá aprovechar la tecnología y conocimientos logrados a lo largo de años en el desarrollo de las películas delgadas de CdTe. Como se mencionó anteriormente los dispositivos de doble unión pueden alcanzar una eficiencia del 25% [Coutts, et al., 2002]. Con el fin de lograr el criterio de igualdad entre corriente generada por ambas celdas, la brecha de banda de la celda superior debe estar en el rango de 1.5-1.8 eV. Semiconductores ternarios basados en CdTe con aleaciones de Zn, Mn y Mg pueden fácilmente alcanzar este criterio de la brecha de banda, como lo muestra la figura siguiente.

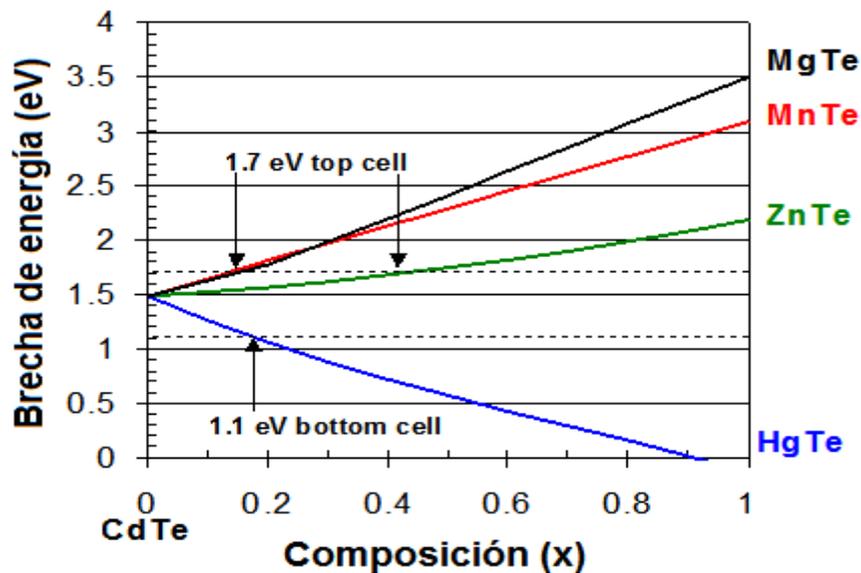


Figura 1.3. Aumento de la brecha de banda conforme la composición del dopaje

Particularmente, la brecha de banda del $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ se puede ajustar sobre todo el rango visible cambiando la concentración del Mg entre el 30% y 70%. Además, el parámetro de red del MgTe es solo del 1% menor que para el CdTe [Waag, et al., 1994].

El modelo teórico de los dispositivos de doble unión muestra que la eficiencia de conversión fotovoltaica puede alcanzar el 25% [Coutts, et al., 2002].

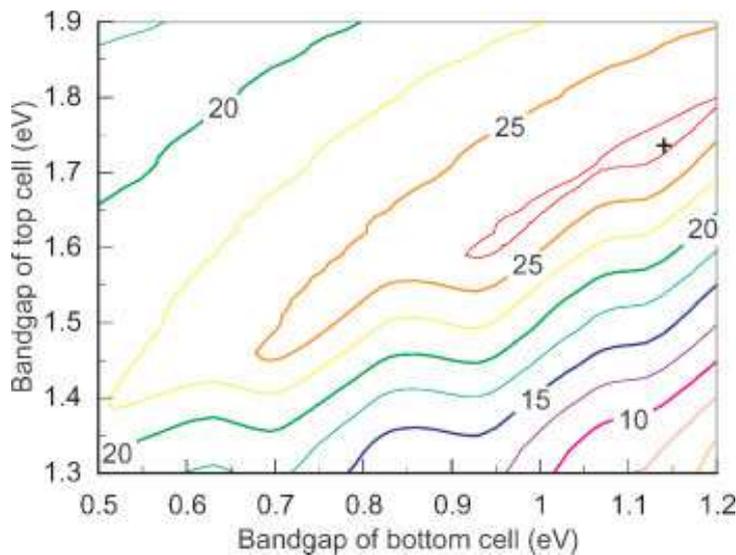


Figura 1.4. Curvas de nivel para las celdas superior e inferior y sus eficiencias teóricas.

De acuerdo con este modelo, la brecha de la celda superior puede estar en el rango de 1.45 a 1.9 eV. La eficiencia máxima predicha para un dispositivo de dos uniones es 28.2 %, con celda superior de $E_g=1.72$ eV y celda inferior $E_g=1.14$ eV

Desde nuestros conocimientos, existen pocos reportes en el desarrollo de un prototipo de celda solar $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}/\text{CdS}$, con eficiencias en el rango 3 a 10%, dependiendo de la brecha de energía [Mathew, et al., 2009; Ramesh Dhere, et al., 2006, Omar, et al., 2015]. Dado el hecho de que la exploración de los materiales ternarios $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ para aplicaciones fotovoltaicas está iniciando y el desarrollo de materiales y tratamientos pos-depósitos se encuentran en un estado muy prematuro, esta eficiencia obtenida puede aumentar.

Diversos laboratorios han realizado estudios en esta dirección reportando el desarrollo de compuestos ternarios con diversas brechas de energía [Shafarman, *et al.*, 2001, Mathew, *et al.*, 2006; Dhere, *et al.*, 2006, Omar et al., 2012].

Para poder obtener eficiencias más altas que el 20 %, se necesita tener dos celdas solares, una colocada sobre la parte superior de la otra, llamando esta estructura celda solar tipo *tándem*, como lo muestra la figura siguiente.

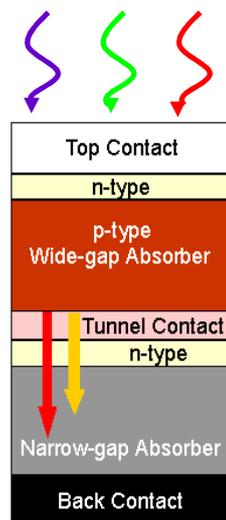


Figura 1.5. Esquema de una celda solar tipo *tándem*.

La celda a la cual le incide primero la luz llamada celda superior, debe tener una brecha de energía elevada, aproximadamente de 1.7 eV para absorber la luz de longitudes de onda más corta y así dejar pasar la luz que posean longitudes de onda más largas

El grupo del IER-UNAM desarrolló películas con una brecha de energía alrededor de 1.6 eV y demostró por primera vez una celda CdS/CdMgTe con eficiencia cercana del 4 % [Mathew, *et al.*, 2006]. En años recientes el grupo del IER-UNAM han logrado una eficiencia arriba del 9% [Omar, et al., 2015], sin embargo, la eficiencia de celdas basadas en este compuesto está lejana para ser utilizada como una capa absorbidora de celda superior. Las principales problemas que impidienden el avance es la falta de conocimientos adecuado de las propiedades

de la material $Cd_{1-x}Mg_xTe$, falta conocimiento sobre tratamientos térmicos post-depósitos, estabilidad de material por la alta afinidad de Mg, oxígeno, etc. En este contexto, este proyecto está enfocado en el estudio de las propiedades de material $Cd_{1-x}Mg_xTe$ es muy pertinente y sus contribuciones son relevantes.

Referencias Capítulo I:

- Jefferson W. Tster, Elisabeth M.Deake, Michael J. Driscoll, Michael W. Golay, Willian A. Peters, (2005). Sustainable Energy Choosing Among Options, Solar Energy, The MIT Press. [ISBN 0-262-20153-4](#): 543
- Wada T., Hashimoto y (2001). “High Efficiency CIGS Solar Cells With Modified CIGS Surface”, Solar Energy Materials and Solar Cells, (67):305-310.
- Omar Sarracino, Desarrollo de una celda superior $Cd_{1-x}Mg_xTe/CdS$ con una amplia brecha de energía para aplicaciones en dispositivos tándem Tesis de Doctorado 2011.
- T. J. Coutts, K. A. Emery and S. Ward, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 10, 195 (2002).
- Waag A, F. Fischer, Th. Litz, Kuhn-Heinrich B, U. Zehnder, W. Ossau, W. Spahn, Heinke H and Landwehr G. (1994). Wide gap $Cd_{1-x}Mg_xTe$: molecular beam epitaxial growth and characterization. [Journal of Crystal Growth](#), (138): 155-160
- Mathew, X., Drayton, J., Parikh, V., Mathews, N.R. and Compaan A.D, (2009). “Development of a semitransparent $CdMgTe/CdS$ top cell for applications in tandem solar cells”, *Semicond. Sci. Technol.* (24): 015012: 9.
- Ramesh Dhere, Kannan Ramanathan, John Scharf, Helio Moutinho, Bobby To, Anna Duda, and Rommel Noufi, *Proc. IEEE 4th World conference on photovoltaic energy conversion-2006*, IEEE Piscataway, N.J. 2006.

- Omar S. Martínez, E. Regalado-Pérez, N.R. Mathews, Erik R. Morales, David Reyes-Coronado, Geovanni Hernández Galvez, Xavier Mathew. Photovoltaic performance of a Cd_{1-x}Mg_xTe/CdS top-cell structure. *Thin Solid Films* 582 (2015) 120–123.
- Shafarman W., Gossia M. and McCandless B. (2001). National Center for Photovoltaics Program Review Meeting, Lakewood, CO.
- Mathew, X., Drayton, J., Parikh, V. and Compaan, A. D 2006. "Sputtered Cd_{1-x}Mg_xTe films for top cells in tandem devices", *Proc. IEEE 4th World conference on photovoltaic energy conversion*, (1): 321-326.
- Dhere R., Ramanathan, K., Scharf, J., Moutinho, H., To, B., Duda, A. and Noufi, R (2006). "Investigations of Cd_{1-x}Mg_xTe alloys for tandem solar cell applications", *Proc. IEEE 4th World conference on photovoltaic energy conversion*, (1): 546-549.
- Omar S. Martínez, Aduljay Remolina Millán, L. Huerta, G. Santana, N.R. Mathews, M.L. Ramon-Garcia, Erik R. Morales, X. Mathew. Study of the Mg incorporation in CdTe for developing wide band gap Cd_{1-x}Mg_xTe thin films for possible use as top-cell absorber in a tandem solar cell. *Materials Chemistry and Physics* 132 (2012) 559– 562

CAPÍTULO 2. Desarrollo experimental y técnicas de caracterización

2. Experimentación

Para obtener las películas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ se usó un sistema de co-evaporación con dos chalupas o barcos, en uno se coloca el CdTe y en el otro el Mg, las temperaturas de sustratos usadas variaron de entre 300 °C a 450 °C, hasta que se logró encontrar la mejor película, la presión dentro de la cámara de vacío fue de 5×10^{-5} torr, para controlar la cantidad de Mg y CdTe en las películas se ajustaba la razón de depósito de forma independiente variando la corriente, esto lo permite hacer el equipo. Cuando se termina el depósito se somete a un tratamiento térmico in situ de las películas por 20-30 min y a temperaturas de entre 350 °C a 450 °C, esto para mejorar la recristalización. Los sustratos usados fueron vidrio Corning.

2.1. Depósito de películas delgadas.

Se han realizado diferentes intentos para la formación de la aleación CdMgTe tales como CdTe con MgCl_2 y CdTe con MgF_2 pero sin ningún éxito. La literatura reporta dos métodos principales sputtering y co-evaporación térmica [Mathew, *et al.*, 2006 y Dhere, *et al.*, 2006], [Mathew, *et al.*, 2009 y Martinez, *et al.*, 2008]. La técnica por sputtering resulta ser muy costosa, el equipo es caro y se necesitan targets individuales para CdTe y Mg, además debido a la formación del plasma y la pulverización de los targets la composición de los mismos varía con el tiempo. La segunda técnica resulta ser más adecuada ya que tiene la ventaja de que la razón de depósito de cada material se puede controlar de forma individual para obtener películas con diferentes concentraciones.

Es por ello que la elección de la técnica para obtener la aleación es la de co-evaporación térmica. El equipo usado fue una evaporadora marca Intercovamex la cual cuenta con los siguientes aditamentos:

- Una cámara de evaporación, la cual está conectada a una bomba mecánica y una bomba turbo molecular para la obtención del vacío requerido.
- Dos resistencias donde son colocados los materiales a evaporar
- Un sistema de calentamiento y rotación de sustrato
- Un monitor de espesores que permite monitorear la razón o velocidad de depósito y el espesor de los materiales depositados.
- Dos fuentes de corriente conectadas a las resistencias donde se ubican los materiales y así obtener la fase vapor.

La figura siguiente muestra un esquema del sistema así como el equipo marca intercovamex utilizado en el depósito de los materiales.

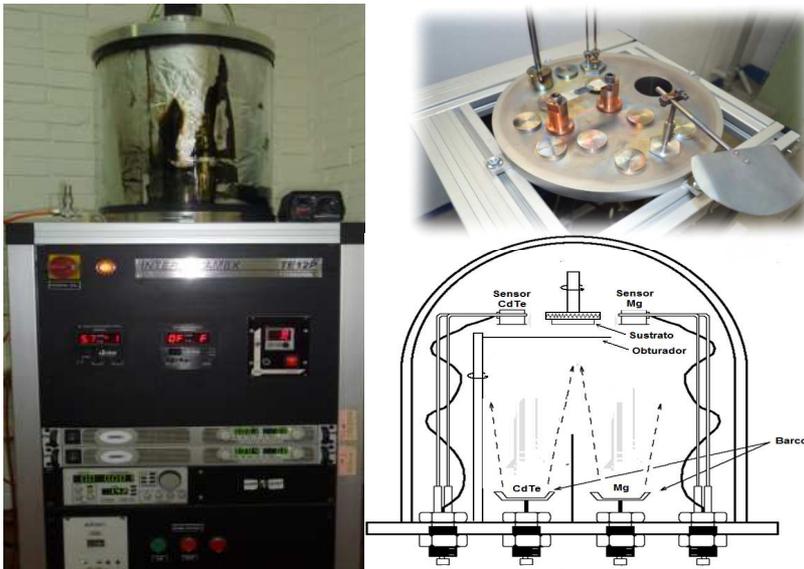


Figura 2.1. Sistema de co-evaporación usado para la obtención de la aleación [Tesis Doctorado, Omar Sarracino, CIMAV Chihuahua, 2015].

El CdTe es colocado en los barcos o chalupas que a su vez también juegan el papel de la resistencia que calentará el material, el Mg es colocado en crisoles envueltos en un filamento, los contenedores usados se muestra en la figura siguiente:

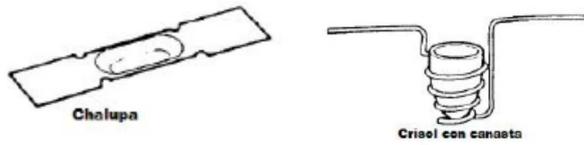


Figura 2.2. Algunas de las superficies usadas como resistencia para calentar el material que se desea evaporar.

El material usado para éste propósito debe elegirse de forma adecuada para evitar que las temperaturas de depósitos los degraden y contaminen el material, en nuestro caso los contenedores son de molibdeno y un crisol de cerámica.

Los sustratos se colocan en la parte superior de la cámara de vacío directamente encima de los contenedores de material para poder así ser cubiertos con los vapores del material, son sometidos a calentamiento y rotación para una mayor uniformidad de la película a la hora del depósito debido a que el flujo de vapor de la fuente es direccional y localizado [Tesis Doctorado, Omar Sarracino, CIMAV Chihuahua, 2015].

Los materiales usados fueron CdTe y Mg de la marca Aldrich de alta pureza, son colocados en los contenedores y una vez alcanzada la presión de entre 10^{-5} a 10^{-6} torr, se comienza el calentamiento del sustrato entre los 300 °C a 400 °C dejándose estabilizar por al menos 20 min tal como se realizan los depósitos de CdTe puro [Ferekides, *et al.*, 1996]. Una vez estabilizado el sistema se comienza a aumentar las corrientes o voltajes (según esté configurado el equipo) hasta llegar a la velocidad de depósito deseada, esto se hace al mismo tiempo para el CdTe como para el Mg, es aquí donde comienza el proceso de evaporación en donde el material entra en una fase vapor y choca directamente con el sustrato que al estar a una temperatura más baja se condensa y adhiere al sustrato formando una película delgada.

Como ya se dijo, el espesor y la razón de depósito son monitoreados todo el tiempo de deposición, una vez que ya hemos alcanzado el espesor deseado de termina el depósito, no sin antes hacerle a la muestra un tratamiento térmico in situ por 30 min

a 400 °C, terminado el tratamiento y esperando a que el equipo se enfríe se retiran las películas y se almacenan de forma adecuada para evitar contaminación posterior. Para corroborar que los espesores que marca el equipo sean correctos, se les realizó una prueba de perfilometría con un equipo Tencor mod. Alpha Step 100, los cuales coincidieron en las mediciones de espesor.

2.2. Preparación de sustratos

Con el avance de las nuevas técnicas de depósitos de películas delgadas se ha abierto nuevas aplicaciones ya que se pueden depositar sobre diferentes materiales como láminas metálicas delgadas, plásticos flexibles, vidrio corning o vidrio conductor lo que permitiría instalarlas en superficies no necesariamente planas, en edificaciones, para decoración, etc.

Uno de los sustratos más usados es el vidrio corning, pero debido a que no vienen de fábrica completamente limpios es necesario un tratamiento para lograr que la superficie esté libre de impurezas e impidan una buena adherencia de la película delgada o contaminación del material e incluso del equipo completo.

Para lograr una limpieza del sustrato se realizó lo siguiente:

En un vaso de precipitado de 500 ml agregar agua destilada y 5 ml de jabón líquido, calentar entre una temperatura de 80 – 90 °C como se muestra en la figura 2.3

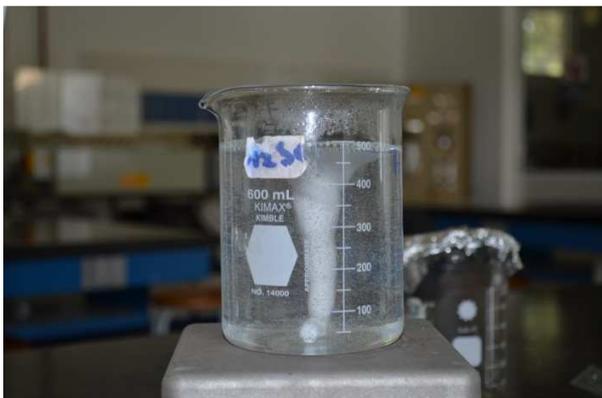


Figura 2.3. Vaso de precipitado con jabón y agua destilada.

Se rotulan los sustratos de forma adecuada y se colocan en un vaso de precipitado que cubra completamente el sustrato y se agrega agua con jabón previamente preparada y se lleva a baño ultrasónico por 5 min.



Figura 2.4 Sustrato en vaso de precipitado a baño ultrasónico.

Terminando el baño ultrasónico se saca el sustrato con las pinzas y se coloca en otro vaso con agua caliente destilada se lleva nuevamente a baño ultrasónico por 5 min. El paso anterior se repite por lo menos 4 veces. En un vaso de precipitado colocar agua desionizada y dentro el sustrato, llevarlo nuevamente a baño ultrasónico por 5 minutos, se retira el sustrato con pinzas y se secan preferentemente con N_2 , para finalizar se guardan los sustratos en otro vaso con agua desionizada.

2.3. Técnicas de caracterización

En la preparación de materiales para aplicaciones fotovoltaicas la identificación de las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas químicas y eléctricas es de suma importancia para conocer el comportamiento del material y las posibles aplicaciones que podría tener.

Una vez obtenidas las películas de $Cd_{1-x}Mg_xTe$ se realizaron diversas técnicas de caracterización, para poder compararlas entre si se reportan películas con propiedades de espesores, razón de depósito o temperaturas similares. La técnica

de espectrofotometría UV-vis se usó para determinar la brecha de banda, uno de los parámetros principales en cualquier semiconductor, las propiedades estructurales fueron obtenidas mediante difracción de rayos X, la microscopía para determinar morfología así como AFM, las propiedades de composición química se obtuvieron mediante EDS, SIMS y XPS, las propiedades optoelectrónicas fueron obtenidas por fotorrespuesta y perfilometría para determinar espesores, estas técnicas se describen brevemente a continuación.

2.3.1. Caracterización por UV-vis

La capacidad de las películas para absorber luz solar fue estudiada a partir de las caracterizaciones ópticas, como mediciones de transmitancia y reflectancia. La transmitancia óptica (T) de las películas fue realizado usando un espectrofotómetro UV-VIS-IR de la marca Shimadzu 3101 en la longitud de onda 250-2500 nm.

La energía de un fotón, está dada por la ecuación.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.2397}{\lambda(\mu m)} eV \quad (2.1)$$

donde E es la energía del fotón, h es la constante de planck, ν es la frecuencia, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda de la luz.

Cuando una onda electromagnética interactúa con un sólido hay un posible cambio en la energía. El coeficiente de absorción (α) está relacionado con la intensidad de la luz incidente (I_0) e intensidad de luz transmitida (I).

i) Si la reflexión de la superficie de la película se considera insignificante

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad y \quad \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = T \quad (2.2)$$

Donde α es el coeficiente de absorción óptica del material y d es el espesor de la película T es la transmitancia.

- ii) Se considera que la superficie de la película tiene reflexión el coeficiente de absorción puede ser evaluado de la transmitancia y reflectancia usando la ecuación de Lambert-Bouguer [Liu Y, Hagfeldt et al 1998; J. I. Pankove 1971 et al]

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (2.3)$$

T y R son la transmitancia y reflectancia con respecto a la radiación incidente. La transmitancia y reflectancia se pueden medir utilizando un espectrofotómetro UV-Vis

Utilizando el coeficiente de absorción la brecha de energía de banda prohibida puede ser evaluada. En los semiconductores α varía con la brecha de energía de acuerdo con la relación empírica [R. N Pandey et.al., (1998); R. A. Smith et. al. (1978)].

Para transiciones directas;

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2.4)$$

donde A es una constante, n es 2 y 2/3 para transiciones permitidas y prohibidas directas, respectivamente, y n es 1/2 para transiciones permitidas indirectas y 1/3 para las transiciones prohibidas indirectas.

Según la ecuación presentada anteriormente para (α) un gráfico de α^n contra $h\nu$ podría ser una línea recta y extrapolando la porción de la línea recta hacia el eje de $h\nu$ podemos obtener la brecha de energía directa o indirecta dependiendo del valor de n .

2.3.2. Difracción de rayos X

En el estudio estructural del material, la difracción de rayos X tiene un papel muy importante, una de sus principales ventajas es que es una prueba no destructiva. Puede ser utilizado para un estudio profundo de características estructurales de materiales policristalinos y monocristalinos. Espectro de rayos X de una muestra

proporciona información acerca de su fase, la estructura cristalina, tamaño de los cristales, defectos de la red, tensión de la película etc.

En el presente estudio Se realizaron la caracterización estructural de las películas de CdTe mediante análisis de difracción de rayos X (XRD). La difracción de las películas fueron tomadas utilizando el difractómetro de rayos X marca Rigaku D / MAX-2000 con un radiación de haz monocromáticos de CuK_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

El principio de difracción de rayos-X se base por la ecuación de Bragg [M. Ladd et.al 2013; S. Lev et.al (2012); B.D Cullity et.al (1978)]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.5)$$

donde θ es el ángulo de incidencia y el haz incidente, d es la distancia entre planos de la red, y λ la longitud de onda de los rayos X incidentes, y n un numero entero llamado número de bragg, que tiene que ver con las interferencias constructivas en la red.

Parámetro de red.

El parámetro de red, que se refiere a la dimensión física o constante entre las celdas unitarias en estructura cristalina. La red en tres dimensiones generalmente tiene tres constantes de red, que se refiere como a, b, y c. Sin embargo, en el caso especial de las estructuras de cristal cúbico, todas las constantes son iguales y se refieren como parámetro "a".

La relación entre la distancia interplanar y los parámetros de red se puede determinar geoméricamente y depende del sistema cristalino. Los parámetros de red están relacionados con la distancia interplanar por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.6)$$

donde h , k , y l son los parámetros de red y d es la distancia interplanar.

Para el caso de la estructura cubica, tipo zinc blenda el parámetro de red se puede obtener por

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.7)$$

El diámetro promedio de tamaño del cristalino fue estimado utilizando la ecuación de Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.8)$$

donde D es el diámetro de cristal λ es la longitud de onda de la radiación incidente es $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ para el caso de la radiación $\text{CuK}\alpha$, $k = 0,90$ es el factor de forma, θ es el ángulo de Bragg, $\beta^2=(\text{FWHM})^2-b^2$, (FWHM) el ancho del pico a la mitad de su altura total.

El valor del coeficiente de textura P_i es un indicador de la orientación preferencial de los cristales a lo largo de un plano cristalino (hkl). Si el valor de P_i es la unidad se consideran los cristalitos orientados al azar, mientras que P_i mayor que la unidad indica una orientación preferida para los cristalitos en esa dirección particular [G.P Hernandez, et al (2004) A. Gomez et.al (2001)].

$$P_i = \frac{N(I_i / I_{i0})}{\sum_{i=1}^N (I_i / I_{i0})}$$

donde P_i es el coeficiente de la textura del plano i, N es el número de reflexiones tomadas para el análisis, es la intensidad integral medida de la reflexión correspondiente al plano "i", y es la intensidad integral del patrón de difracción de polvo correspondiente al plano "i".

2.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Se realizaron estudios de morfología superficial utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM, siglas en inglés). Las imágenes de la superficie fueron tomadas utilizando un SEM marca: Hitachi FESEM S-5500.

La vista microscópica de la superficie de la muestra puede ser reconstruida a partir de la señal del detector usando los programas de cómputo avanzados. El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en hacer un barrido de haces de electrones sobre la superficie de la muestra. La superficie de la muestra produce electrones retro dispersados y electrones secundarios. Los detectores de microscopía recogen la energía y la transforman a imágenes y datos. Con el detector de electrones secundarios se puede obtener las imágenes de alta resolución, mientras con el detector de electrones retro dispersados se obtiene imágenes de mayor contraste y así la topografía de imagen.

La composición química se realizó por un análisis directo en la superficie de las películas, Espectrometría de Energías Dispersas (EDS). Esta técnica detecta los rayos X generados desde la superficie de las muestras y permite realizar un análisis espectrográfica de la composición.

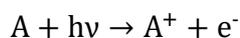
2.3.4. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Es una técnica complementaria de SEM. Permite determinar la morfología de la superficie, y la rugosidad de la superficie. Esta técnica tiene beneficios como la simplicidad en las mediciones y la vista tridimensional de la superficie. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) opera en varios modos. En el modo de contacto, una punta que está unida a un voladizo se escanea sobre la superficie de la muestra, mientras que la fuerza entre la punta y la muestra se mide; pequeñas fuerzas de interacción atómicas o moleculares entre una punta y la superficie del material, una aguja minúscula (apenas de unos 5 nanómetros) que va recorriendo a cierta distancia la superficie de un material y midiendo la fuerza entre los átomos del material y la aguja.

2.3.5. Caracterización de Cd_{1-x}Mg_xTe por XPS.

El análisis XPS se llevó a cabo con un espectrómetro de 250 Thermo VG Escalab equipado con fuente de Al K_α de rayos X (1486.6 eV) y un analizador hemisférico. Los picos fueron resueltos en sus componentes utilizando funciones de Gauss-Lorentzianos. El XPS se utiliza para la investigación de la química de la superficie las muestras, se proporciona información de la parte superior de 10 nm de una muestra.

El análisis por XPS se lleva a cabo en condiciones de ultra alto vacío (UHV), alrededor de 10⁻⁹ milibares (mbar). Se hace incidir fotones de alta energía sobre los electrones de las capas internas de los átomos que componen la muestra. Estos fotones son absorbidos por los átomos de las moléculas que componen al sólido, de ésta manera ionizan la molécula que conduce a la emisión de electrones; este proceso se conoce como foto-ionización [Brundle, 1972]:



Dos características claves se derivan del análisis de los datos por XPS. La primera es que los electrones aún foto-expulsado de los niveles básicos tienen ligeros cambios dependiendo de la configuración de valencia exterior del material examinado. La segunda es que la energía específica de una transición de nivel de núcleo elemental se produce a una energía de enlace específica que puede identificar de forma exclusiva (y en casos favorables cuantificarla) al elemento. En un típico espectro XPS algunos de los electrones foto-expulsado se dispersan inelásticamente a través de la muestra en camino a la superficie, mientras que otros se someten a emisión rápida y no sufren ninguna pérdida de energía al escapar de la superficie y en el vacío. Una vez que estos electrones foto-expulsado están en el vacío, se recogen por un analizador de electrones que mide su energía cinética. Un analizador de energía de electrones produce un espectro de energía de la intensidad (número de electrones foto-expulsado contra el tiempo) frente a la

energía (la energía de los electrones tenían antes de salir del átomo) de unión. Cada prominente pico de energía en el espectro corresponde a un elemento específico. Además de identificar elementos en la muestra, la intensidad de los picos también puede decir la cantidad de cada elemento presente en la muestra. Cada área del pico es proporcional al número de átomos presentes en cada elemento. La composición química de las especies se obtiene mediante el cálculo de la contribución respectiva de cada área de los picos [Paul van der Heide et.al (2011), John F. Watts et.al (2012)]

2.3.6. Espectrometría de Masas de Iones Secundarios SIMS

La técnica proporciona perfiles de profundidad elemental en un amplio rango de profundidad de unos angstroms (Å) a decenas de micrómetros (µm) [Jacek Grams New Trends, (2017)]. La superficie de la muestra es pulverizada con un haz de iones primarios (usualmente O^{2+} o Cs^+) mientras que los iones secundarios formados durante el proceso de pulverización catódica se extraen y analizan usando un espectrómetro de masas. Los iones secundarios pueden variar en la concentración desde niveles de matriz hasta niveles de trazas **sub-ppm**. A partir de las masas atómicas se puede identificar el elemento mientras que sus concentraciones se determinan a partir del número de iones secundarios generados.

El análisis SIMS existe en 2 modos [J. Pantoja Enriquez, et. al. (2017), Ferekides C S, et. al (2000)], se trabaja con fuentes de iones de baja energía (0.5 - 3 keV), que resulta en tasas de pulverización catódica bajas. Esta técnica permite la caracterización elemental y molecular de la primera mono capa atómica. En el SIMS dinámico se utilizan iones con una energía alta (mayor a 3 keV) que resulta en tasas de pulverización elevadas y permite la investigación de la composición del material bulto o la distribución en profundidad de diversos elementos.

- Ventajas

Detección de contaminantes e impurezas con ppm o menor sensibilidad de detección.

Perfiles de profundidad con excelentes límites de detección y resolución de profundidad.

Análisis de área pequeña ($\geq 5\mu\text{m}$).

Detección de todos los elementos e isótopos, incluyendo H.

- Desventajas

No hay información de unión química.

Elemento específico.

La muestra debe ser sólida y compatible con vacío.

2.3.7. Espectroscopía Raman

El análisis de Raman permite la identificación y verificación exacta de una amplia gama de compuestos químicos. La espectroscopía Raman puede diferenciar las estructuras químicas, incluso si contienen los mismos átomos en diferentes arreglos. Es posible analizar la muestra varias veces sin daño. Nos brinda resultados directamente de las vibraciones moleculares. Estas vibraciones son muy sensibles a los cambios en la química y la estructura de la muestra, por lo que puede detectar pequeñas diferencias en el entorno molecular [Melissa M. Mariani and Volker Deckert, (2012)].

Referencias Capítulo II:

- Liu Y, Hagfeldt A, Xiao X R, Lindquist SE. Solar Energy Mater Solar cells: 55, 267, 1998.
- J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York (1971)
- Pandey R N, Misra M, Srivastava ON, Int Journal of hydrogen Energy: 23, 861,1998

- R. A. Smith, *Semiconductors*, p. 314, Cambridge University Press, Cambridge, (1978)
- M. Ladd, R. Palmer *Structure Determination by X-ray Crystallography Analysis by X-rays and Neutrons* Springer Science and Business New York (2013) DOI10.1007/978-1-4615-3954-7-1
- *Quantitative X-Ray Diffractome* Lev S. Zevin Giora Kimmel Springer Science and Business media (2012) ISBN 9781461395355
- B.D Cullity and S.R Stock, *Elements of X ray diffraction*, Addison- Wesley Publishing company (1978) ISBN-13: 978-0201610918
- G.P Hernandez, X. Mathew, J.P Enriquez, B.E Morales, M.M Lira, J. A. Toledo, A.S Juarez, J. Campos, *Structural characterization of CdTe thin films developed on metallic substrates by close spaced sublimation*, J. Mater. Sci. 39 (2004) 1515
- Gomez, B. del Rio, L.M. Simulatem, *A program for the multislice simulation of images and diffraction patterns of non- crystallines objects*, Metal Mater. 21 (2001) 46
- Paul van der Heide, Wiley, *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices* (2011) ISBN: 978-1-118-16290-3.
- John F. Watts John Wolstenholme , Wiley, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* (2012) ISBN-13: 978-0470847138
- Jacek Grams *New Trends and Potentialities of ToF-SIMS in Surface Studies*, (2007) Nova Publishers; ISBN 9781600216350
- *S and Te inter-diffusion in CdTe/CdS hetero junction*. J. Pantoja Enriquez, E. Gomez Barojas, R. Silva Gonzalez, U. Pal *Solar Energy Materials Solar Cells* 91 (2007) 13921397.
- *High efficiency CSS CdTe solar cells*. Ferekides C S, Marinskiy D, Viswanathan V, et al. - *Thin Solid Films*, 2000, 361/362:520.
- Melissa M. Mariani and Volker Deckert *Raman Spectroscopy: Principles, Benefits, and Applications* (2012) DOI: 10.1002/9783527636839.ch13 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

CAPÍTULO 3. Resultados y discusión

3. Resultados y discusión

Todas las películas fueron preparadas siguiendo las mismas condiciones, es decir, la técnica usada fue co-evaporación, con una presión de 10^{-5} torr, los sustratos usados fueron vidrio Corning de 3x3 cm, rotación de la película durante todo el depósito, temperatura del sustrato de 400 °C, se deja enfriar sin perder el vacío y se someten a tratamiento térmico alrededor de 400 °C por 15 min para mejorar la recristalización, solo fue necesario controlar la razón de depósito por separado para el Mg y el CdTe así como tratando de conservar los espesores y mantener una uniformidad espacial en todas las películas. Se depositaron varios grupos de películas con diferentes cantidades de Mg (x), para obtener películas de $Cd_{1-x}Mg_xTe$ con brechas de energía distintas. A continuación se presenta resultados de las caracterizaciones de películas sin tratamiento y tratamiento pos-deposito en vacío.

3.1. Espectrofotometría UV-vis

Para conocer las propiedades ópticas de las películas depositadas se caracterizaron por medio de espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis), se usó un espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS-NIR 3100 PC, ésta técnica es no destructiva y nos permitirá conocer aspectos como la transmitancia, brecha de banda prohibida y coeficiente de absorción de las películas de $Cd_{1-x}Mg_xTe$. Todas

las muestras fueron evaluadas en un intervalo de longitudes de onda de 250 nm a 2500 nm

La figura 3.1 muestra un espectro de transmitancia de una muestra de CdTe virgen y otra película de la aleación $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, podemos observar gráficos similares solo que cuando unimos el CdTe con el Mg la gráfica se corre a longitudes de onda más pequeñas, es decir, las caídas de absorción son diferentes, con lo cual la brecha de banda del material aumenta.

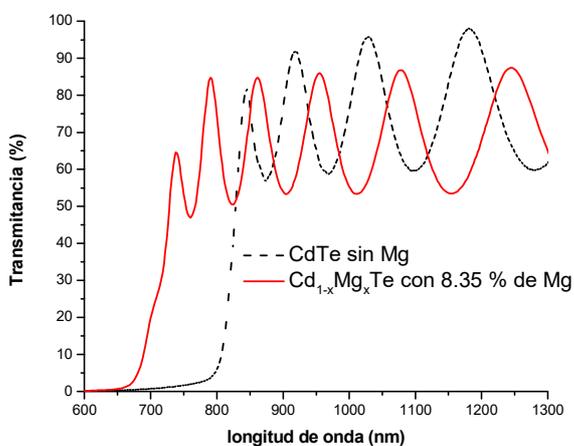


Figura 3.1. Espectros de transmitancia óptica.

Las películas muestran transmitancias arriba del 60 % lo que indica que las películas depositadas son viables para usarlas como capa absorbadora en una celda superior, lo cual era uno de los objetivos propuestos en este trabajo.

Para calcular los valores de la brecha de banda se usó el método de Tauc, utilizando la fórmula para transición de banda directa descrita en el capítulo 2.

$$(\alpha hv)^2 = c(hv - E_g^d) \tag{3.1}$$

Los resultados de los cálculos de la brecha de banda se muestran en la figura 3.2

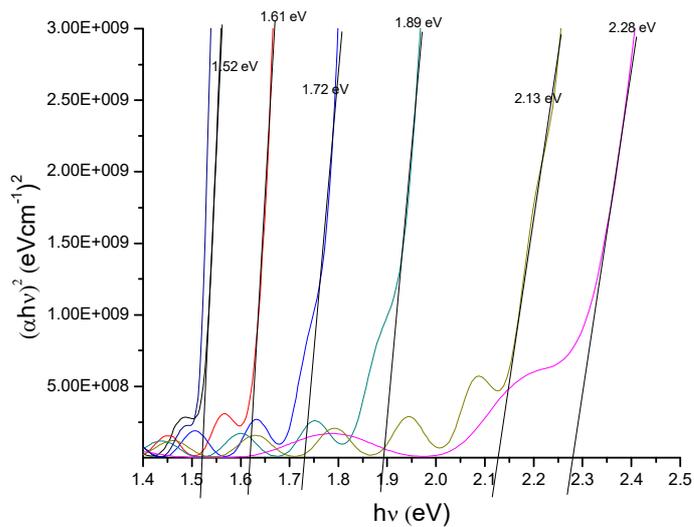


Figura 3.2. Cálculo de la brecha de banda para diferentes concentraciones de Mg

Para determinar la cantidad de Mg incorporada se usó la fórmula [J.M. Hartman et al., 1996]

$$E_g(x) = 1.5 + 2.3x - 0.3x^2 \quad (3.2)$$

En la figura 3.3 se observa como varía la brecha de energía de las películas desarrollado en este trabajo conforme se incorpora Mg al CdTe según la ecuación de Hartman. Vale la pena señalar dos puntos: (i) la banda prohibida de las películas de CdTe abren de manera significativa al incorporarse el Mg, (ii) el recocido tiene sólo un efecto insignificante sobre la banda prohibida. La primera observación es esperada y reportada en la literatura [X. Mathew, et. al. (2009), Duenow, J.N. (2010), Omar S. Martinez et. al., (2015) Mathew, X et. al. (2007)], sin embargo, la segunda observación es diferente de la observada cuando las películas $Cd_{1-x}Mg_xTe$ se recuecen en presencia de oxígeno, especialmente cuando se aplica tratamiento con vapor de cloruro cadmio [X. Mathew, et. al. (2009)], el cual es una procedimiento en

la tecnología de CdTe. La única razón por la que podemos sugerir en este punto es que las películas se recocieron en vacío, donde la presencia de oxígeno es muy poca y tuvo un efecto sólo en las películas con mayor concentración de Mg ($x = 0.5$). En el caso de películas que contienen alta cantidad de Mg ($x = 0.5$) la banda prohibida de 2.41 eV de las películas depositadas (antes de tratamiento) cambió a 2.23 eV después del recocido en vacío (ver Fig. 3.3).

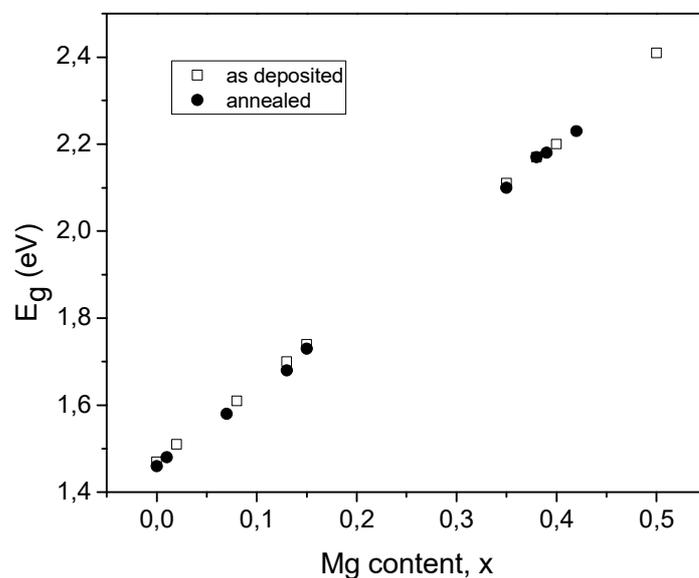


Figura 3.3. La relación entre cantidad de Mg (x) y la brecha de energía estimada en caso de las películas antes de tratamiento (cuadros abiertos) y después de tratamiento en vacío (marcadores llenos).

3.2. Difracción de rayos X

Otra de las técnicas de caracterización usadas con mucha frecuencia es la de Difracción de Rayos X (XRD), con la cual se pueden conocer parámetros estructurales del material de estudio. Para el estudio de nuestras películas se usó

un difractómetro Rigaku D-Max 2000 de radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) y en una configuración θ - 2θ , ubicado en las instalaciones del IER-UNAM.

Las figuras 3.4 y 3.5 muestran los espectros de difracción de rayos X de las películas de Cd $_{1-x}$ Mg $_x$ Te con diferentes contenidos de Mg, y con tratamiento térmico a 400°C durante 15 minutos en vacío respectivamente, el experimento se corrió en un rango de 15-70°. Los resultados del análisis de difracción sugiere que todas las muestras son policristalinas con estructura cúbica tipo zinc-blenda, con difracciones en los planos (111), (220), (311), (400) y (331) según los datos del archivo JCPDF15-0770. Las películas muestran una fuerte orientación preferencial a lo largo del plano (111). Se puede observar además, los cambios en las intensidades de los picos de difracción con la temperatura de tratamiento térmico y el contenido de Mg que indican los cambios estructurales del material [Roger C. Palomera, et. al, (2016)].

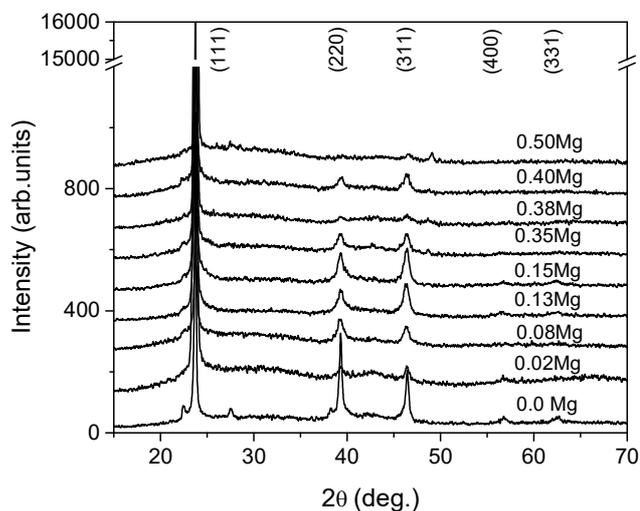


Figura 3.4. Patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de Cd $_{1-x}$ Mg $_x$ Te depositadas con diferente contenido de Mg ($x =$ de 0 a 0.50).

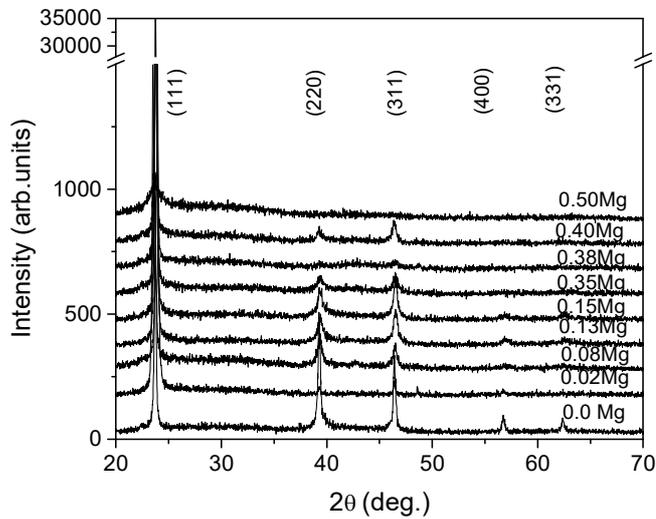


Figura 3.5. Patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas $Cd_{1-x}Mg_xTe$ con tratamiento térmico a 400 °C durante 15 minutos en vacío con diferente contenido de Mg ($x = 0$ a 0.50).

En la figura 3.6 se puede observar como decrece el pico preferencial conforme aumenta el contenido de Mg en la estructura del CdTe. A mayor es cantidad de Mg incorporado menor es la intensidad del pico de rayos-x, indicando perturbaciones en la estructura cristalina de CdTe, sin embargo, la película mantiene la estructura del CdTe.

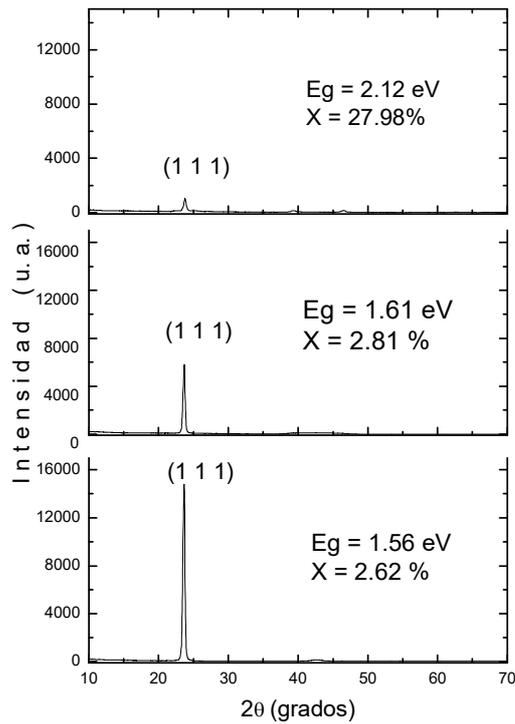


Figura 3.6. XRD de las películas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, mostrando el cambio de la intensidad del pico (111) con la incorporación de Mg en la red cristalina de CdTe.

El diámetro promedio de los cristales de las películas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ y la tensión residual se calcula a partir de la anchura total a la mitad del máximo de los picos de difracción (FWHM), usando la relación [E. Lifshin, (1999)].

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (3.3)$$

donde θ es el ángulo de Bragg, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ correspondiente a la radiación Cu $K\alpha$, D es el tamaño promedio de los cristales, K es el factor de forma que es aproximadamente la unidad y ε es la tensión residual de las películas, β se puede obtener de la relación $\beta^2 = (FWHM)^2 - b^2$, donde la amplitud integral b se obtuvo

de una muestra de polvo de silicio policristalino. Una gráfica de $\beta \cos \theta$ vs $\sin \theta$ dará una línea recta y el tamaño de grano D y la tensión ϵ pueden calcularse a partir de la intersección y la pendiente respectivamente.

Los resultados de los cálculos anteriores se presentan en las figuras 3.7 y 3.8. La figura 3.7 muestra la variación del tamaño de los cristalitas como una función del contenido de Mg cuando este aumenta de 0 a 0.50, el tamaño de los cristalitas disminuye de 13 a aproximadamente 11nm para las películas depositadas y de 19 a 14 nm aproximadamente para películas sometidas a tratamiento térmico. Se puede ver en la Figura 3.7 que la disminución en el tamaño de los cristales tiene dos etapas, en la etapa inicial, el tamaño de los cristales tiene una fuerte dependencia de contenido de Mg y el tamaño de los cristalitas disminuye con el contenido de Mg hasta que el contenido de Mg alcanza un valor mayor que 0.1. Después de éste valor de contenido de Mg el tamaño de los cristalitas se mantiene más o menos constante. Además, es claro en la Fig. 3.7 que la incorporación Mg tiene un efecto notable en el proceso de recristalización, las películas con menos cantidad Mg muestran mayor grado de crecimiento de los cristales en comparación con aquellas películas con mayor cantidad de Mg.

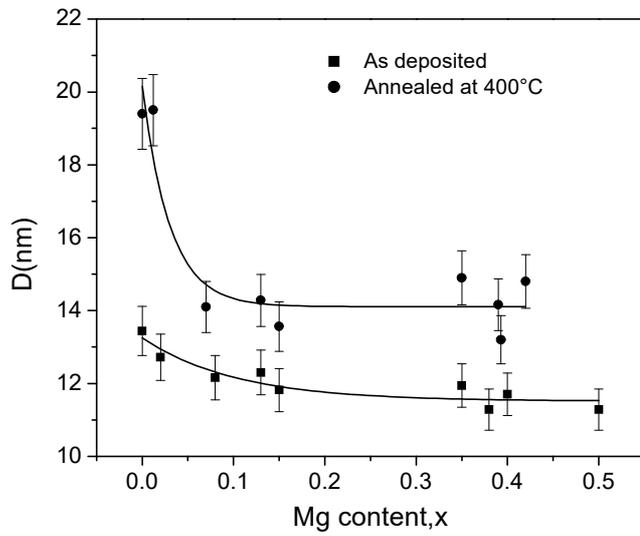


Figura 3.7. Variación del tamaño de cristal promedio (D) con el contenido de Mg de la aleación de Cd_{1-x}Mg_xTe depositado y sometido a tratamiento térmico (x = 0 a 0.50).

La figura 3.8 muestra que la tensión aumenta de -6.1×10^{-4} a -4.8×10^{-3} para películas delgadas depositadas y de 1.5×10^{-4} a -3.0×10^{-3} para las películas con tratamiento térmico cuando el contenido de Mg aumenta de 0 a 0.50. El signo menos indica tensión por compresión y el signo más indica que la tensión por tracción.

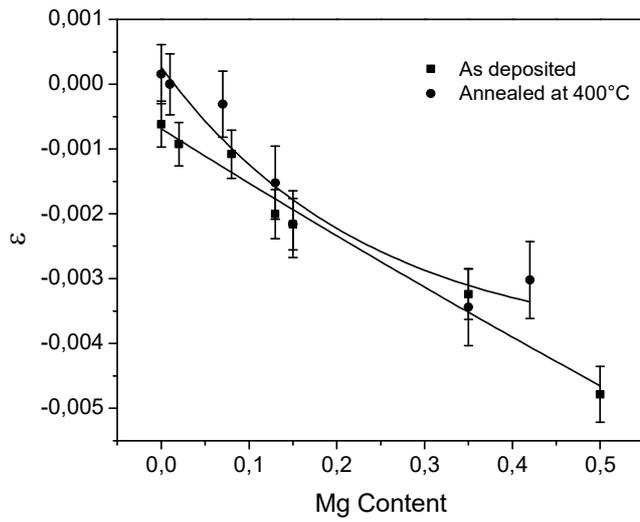


Figura 3.8. La variación de la tensión con el contenido de Mg de la aleación de $Cd_{1-x}Mg_xTe$ depositado y con tratamiento térmico ($x = 0$ a 0.50).

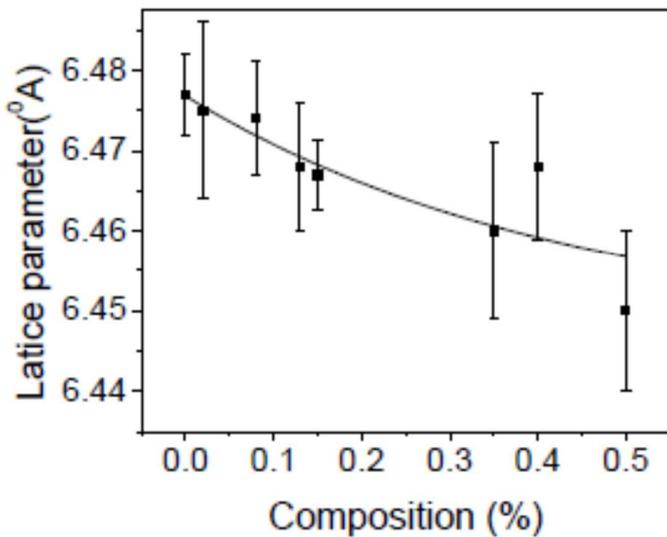


Figura 3.9. La variación de la parámetro de red con el contenido de Mg de la aleación de $Cd_{1-x}Mg_xTe$ depositado y con tratamiento térmico ($x = 0$ a 0.50).

El parámetro de red a_0 de las muestras se calcula a partir de las posiciones de los picos de los patrones de difracción y utilizando el método desarrollado por Nelson y

Taylor [A. Taylor, H. Sinclair, (1945)] y [J.B. Nelson, D.P. Riley, (1945)]. En este método, el parámetro de red es calculado a partir del refinamiento de los diferentes picos, mediante la relación

$$f(\theta_{hkl}) = \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \quad (3.4)$$

El gráfico es lineal y la ordenada al origen da la constante de red de la muestra. La constante de red y la tensión están relacionados y tienen la misma tendencia. La figura 3.9 y la tabla 3.1. muestra los parámetros estructurales como tamaño de cristales y parámetro de red.

Tabla 3.1. Parámetros principales para las películas de Cd_{1-x}Mg_xTe

Muestra	Eg (eV)	Cantidad de Mg (%)	Tamaño de Cristal (Å)	Parámetro de red (Å)
CMT263	1.52	0.87	251.30545	6.51320
CMT264	1.56	2.62	249.76807	6.50783
CMT268	1.61	2.89	243.77654	6.50229
CMT269	1.69	8.35	220.00151	6.49710
CMT271	1.89	17.35	193.28739	6.49692
CMT270	2.12	27.98	209.80734	6.47010

3.3. Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido SEM y Fuerza Atómica AFM.

Las propiedades morfológicas de las películas con tratamiento térmico fueron estudiadas usando un equipo Hitachi SU1510, para realizar éste estudio las muestra se cortaron de manera mecánica y se prepararon para el análisis con cinta de carbón y pasta de grafito, lo mismo se hizo para el análisis de la sección transversal y sin ser pulida, ya que no se cuenta con el equipo adecuado.

Las muestras analizadas tienen un contenido de Mg que van desde 0.83 % hasta 28 %. En la figura 3.10 se muestra las imágenes de SEM de la superficie de estas películas, es evidente que el tamaño de grano disminuye a medida que aumenta el contenido de Mg, lo que indica que el crecimiento del grano se inhibe debido a la incorporación de Mg en la red. En general, la superficie de la película es compacta y libre de huecos. La vista en sección transversal de la película CMT268 se muestra en la figura 3.10f, esta sección no fue pulida eso explica la presencia de residuos en especial la que se observa en el vidrio. En general, la película es muy compacta con el crecimiento a través de la columna perpendicular al sustrato.

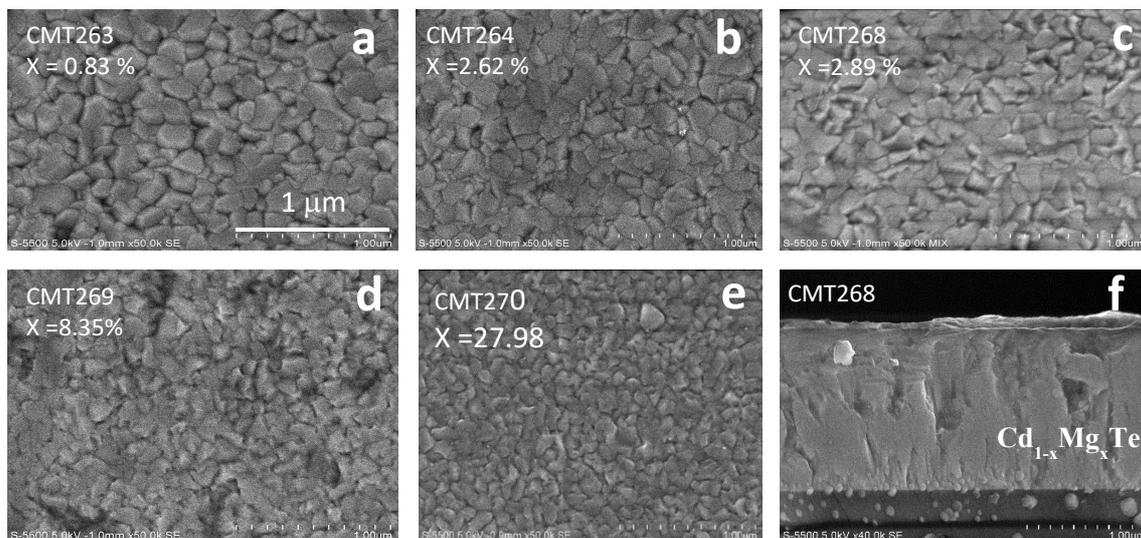


Figura 3.10. (a-e) Micrografías de las películas $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ con diferentes concentraciones de Mg. (f) Vista de la sección transversal de una de las películas representativa CMT268.

La dependencia del tamaño de grano con el contenido de Mg se muestra en la Fig. 11. El tamaño de grano disminuye con la incorporación de una pequeña cantidad de Mg, y muestra una tendencia a alcanzar un valor estable a mayores concentraciones de Mg. Esta tendencia es algo similar a la variación del tamaño de los cristales con un contenido de Mg tal como se muestra en la Fig. 3.7. Cabe señalar que la morfología revelada en las imágenes de SEM son aglomeraciones de un gran número de cristales, y que explica la diferencia entre los valores de datos en la fig. 3.7 y la fig. 3.11.

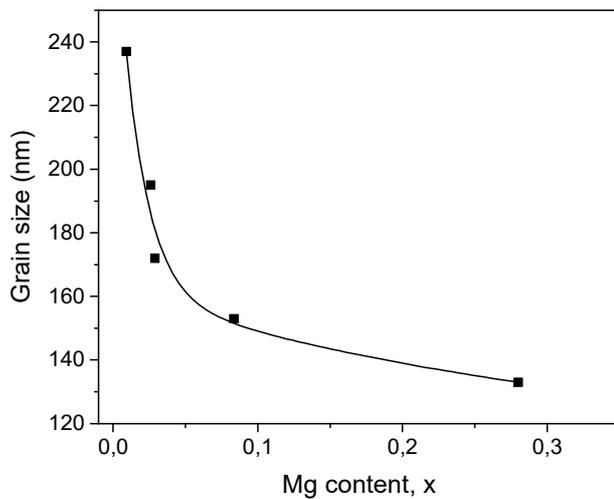


Figura 3.11. Gráfica del tamaño promedio de grano de las películas que se muestran en la Fig. 3.9 contra el contenido de Mg.

Las imágenes superficiales de cuatro películas con cantidad de Mg (x) = 0%, 2.89%, 8.35% y 27.98% se muestran en la figura 3.12. Como podemos ver, el tamaño de granos superficiales muestra una tendencia clara con la incorporación de Mg, disminuyendo con la cantidad de Mg. Este observación está en acuerdo con los datos presentado en la gráfica 3.11.

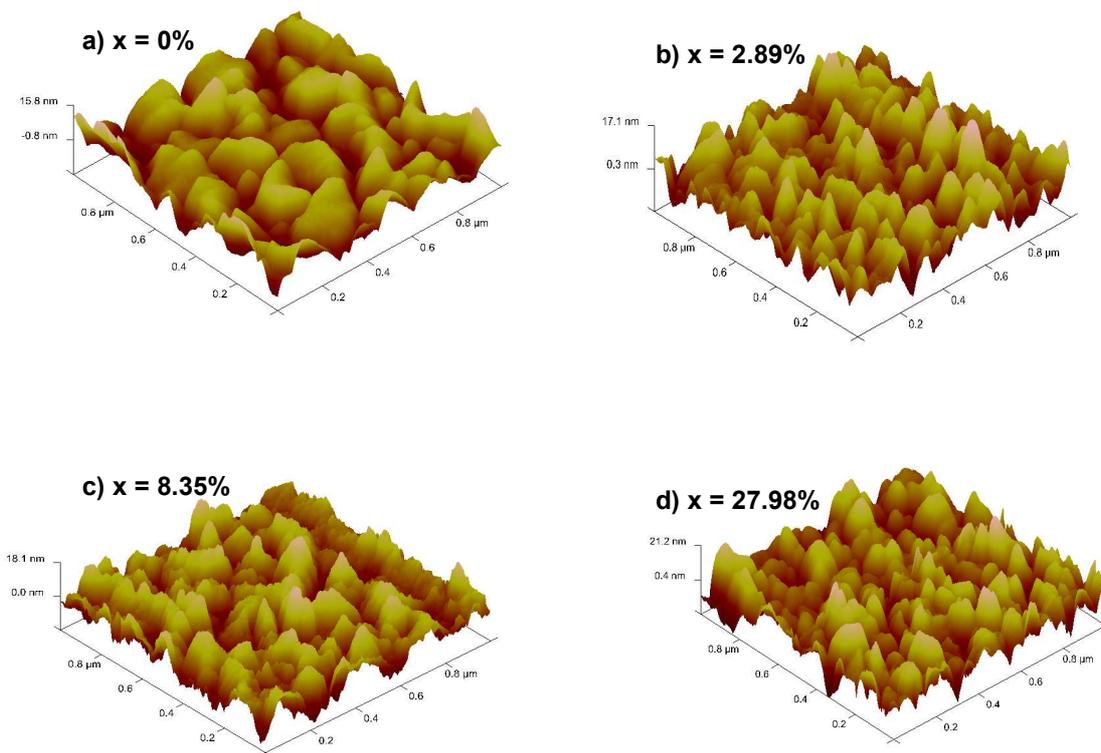
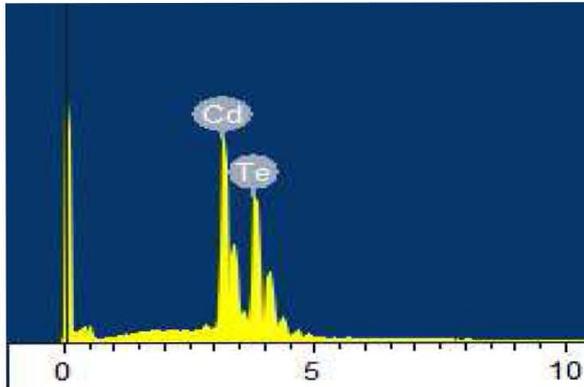


Figura 3.12. Imágenes de AFM de cuatro diferentes concentraciones de Mg.

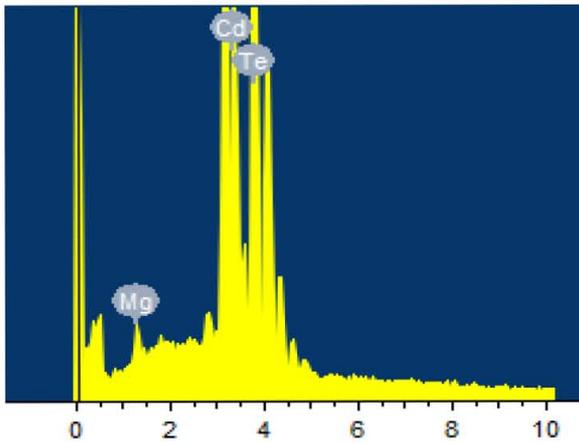
3.4. Espectroscopía de Energía Dispersiva EDS

En esta sección se presentan resultados del análisis químico elemental de las películas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ obtenido por la técnica de EDS. En la figura 3.12 se muestra espectros típicos de tres muestras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ obtenido por la técnica de EDS en un SEM. En ella se muestran los picos asociados a los elementos encontrados, donde se corrobora que las películas están conformadas de Cadmio (Cd), Magnesio (Mg) y Teluro (Te) como era de esperarse. Cada una de las muestras analizadas se formaron con la técnica de co-evaporación con diferentes contenidos de Mg y bajo el estudio de EDS se encontró que la concentración de Mg

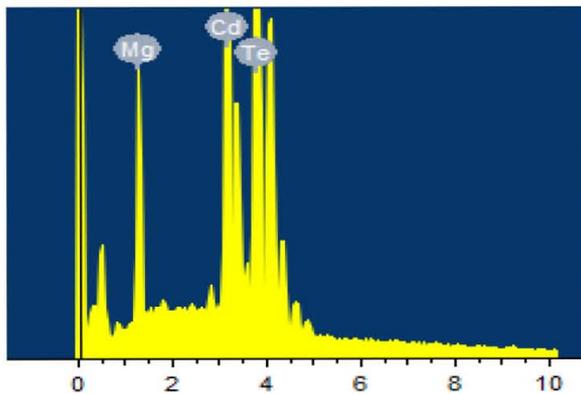
incrementaba proporcionalmente en la co-evaporación junto con el CdTe. La primera figura y tabla corresponde al CdTe puro y la segunda y tercera corresponden a películas de $Cd_{1-x}Mg_xTe$ con diferentes cantidades de Mg. Como se puede ver en la tabla la cantidad de Cd disminuye con la incorporación de Mg, indicando sustitución de Cd por Mg. La cantidad de Te es mayor en todos los casos como se esperaba, las películas de CdTe tipo-p son ricas en Te [Xavier Mathew, et al., (2002)].



Element	Weight%	Atomic%
Cd L	45.10	48.25
Te L	54.90	51.75
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
Mg K	1.20	5.68
Cd L	44.61	45.57
Te L	54.19	48.75
Totals	100.00	



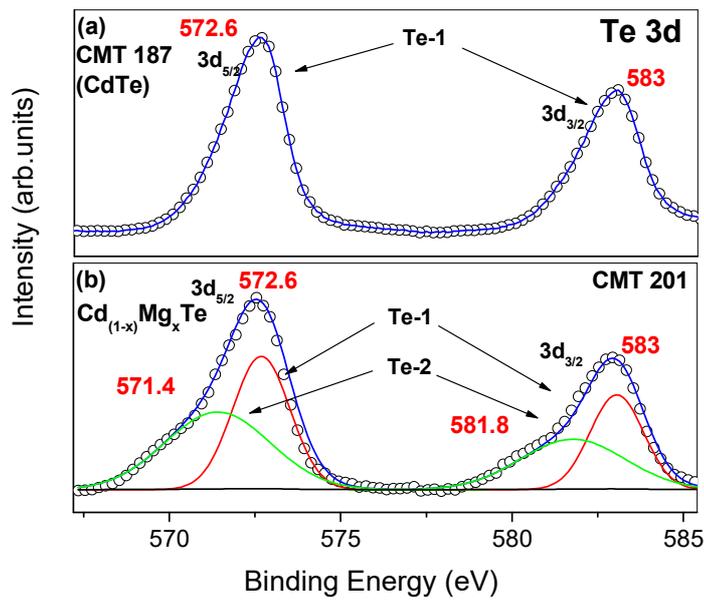
Element	Weight%	Atomic%
Mg K	9.26	33.92
Cd L	29.00	22.98
Te L	61.74	43.09
Totals	100.00	

Figura 3.13. Espectros típicos de tres muestras de $Cd_{1-x}Mg_xTe$ obtenido por la técnica de EDS en un SEM.

3.5. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X XPS

En la figura 3.14, se muestra el espectro de medición por XPS de películas de $Cd_{1-x}Mg_xTe$ (CMT201) con $x = 0.15$, a manera de comparación también se presenta el XPS de una película de CdTe (CMT187). En la figura, (a) y (b) corresponde a la región Te de CdTe y $Cd_{1-x}Mg_xTe$ respectivamente, (c) y (d) corresponde región Cd de CdTe y $Cd_{1-x}Mg_xTe$ respectivamente, y (e) es el de Mg. Los niveles de 1s núcleo (1s niveles básicos) de Cd3d, Te3d y Mg registrados a partir de una película de CdTe y CdTe aleados con Mg se muestran en las figuras (a-e). La región Te3d de CdTe puro y de CdTe aleados con Mg se presentan en la figuras a y b. En la muestra de CdTe puro sólo hay un doblete (Te-1) con dos fuertes picos de ajuste, Te $3D_{5/2}$ y Te $3D_{3/2}$ en 572.6 y 583 eV, respectivamente. Esto corresponde a la energía de unión (binding energy, B.E.) reportado para el elemento Te en CdTe (enlace del Te-Cd) [S.L. Rugen-Hankey, et. al. (2015), Ricco A.J., White H.S., Wrighton (1984)]. La separación de los picos de 10.4 eV coincide bien con la separación del doblete reportado para orbitales 3d del Te en el CdTe [Ricco A.J., White H.S., Wrighton (1984)]. En el caso de CdTe aleado con Mg (figura b), el pico en la región de Se te puede ver claramente que se descomponen en dos dobletes indicando la presencia de Te en 2 ambientes diferentes. En el caso de $3D_{5/2}$, un intenso doblete a aproximadamente la misma posición que la del CdTe puro (572.6 eV) y otro doblete se observó en una región de energía más baja (571.4 eV). El Te $3d_{5/2}$ a 572.6 eV se puede asignar a Te en el enlace Cd-Te mientras que el pico en la parte con menor

B.E. de 571.4 eV puede ser debido al Te unido con Mg en el ternario $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$. En los dos casos, la presencia de TeO_2 puede ser excluido como no hay picos correspondiente al enlace Te-O en los espectros. Una energía de 575.6 eV corresponde Te $3d_{5/2}$ se reportado en literatura el cual corresponde el enlace Te-O [Han Jun-feng, et. al., (2015)].



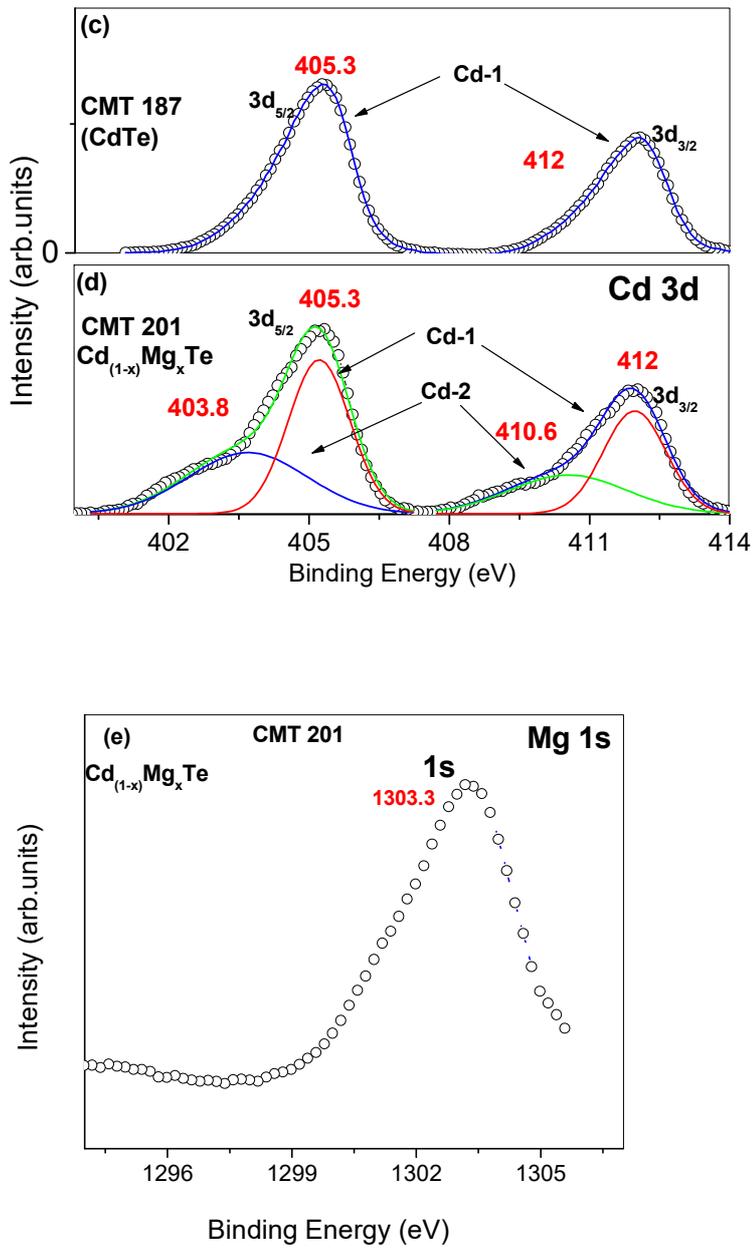


Figura 3.14. Análisis XPS de películas de CdTe y $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ con $x = 0.15$. (a) y (b) corresponden a la región del Te en el CdTe y $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ respectivamente, (c) y (d) corresponden a la región del Cd en el CdTe y $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ respectivamente y (e) la del Mg.

Los espectros XPS de la región de Cd puro y de $Cd_{1-x}Mg_xTe$ se muestran en la figuras b y c. Los espectros de CdTe puro se presenta un doblete (Cd-1) de energías de enlace de 405.3 eV y 412 eV de Cd $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, respectivamente. La separación de los picos de 6.7 eV concuerda bien con el valor reportado para la división spin-órbita de energía entre Cd $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ [J. Moulder, et. al. (1992)]. Estos valores coinciden con los valores reportados de Cd unido a Te (Cd-Te). En el caso de CdTe aleado con Mg la deconvolución del pico Cd $3d_{5/2}$ da dos picos con energías de enlace de 403.8 eV y 405eV. El doblete Cd-1 corresponde a Cd $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ con valores de B.E 405 eV y 412 eV respectivamente, que pueden ser asignado a Cd unido a Te como en el caso de CdTe puro. El segundo doblete Cd-2 a un menor B.E. de 403.8 y 410.6 eV se puede asignar a $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ en CdO_2 [Hani Khallaf , et. al. (2011)]. En este caso también, la diferencia de energía entre los $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ picos es de ~ 6.7 eV. El pico 1s en 1303.3 eV del $Cd_{1-x}Mg_xTe$ confirma la presencia de Mg en estas muestras (figura e).

3.6. Análisis por Espectroscopia de Masas de Iones Secundarios (SIMS)

Dos películas, una de CdTe puro y otro de $Cd_{1-x}Mg_xTe$ sobre sustrato de vidrio fueron enviadas para su análisis SIMS a la empresa Advanced Materials Analysis, Inc. La medición se realizó en el equipo Cameca Magnetic sector 4f SIMS usando Cs^+ como haz primario para detectar los elementos Cd, Te, y Mg. Las intensidades de SIMS se cuantificaron mediante el uso de un estándar de CdTe y la aplicación de un procedimiento común en el que la intensidad de iones secundarios y la señal

de matriz de la muestra, así como el estándar de CdTe se midieron en la misma condición.

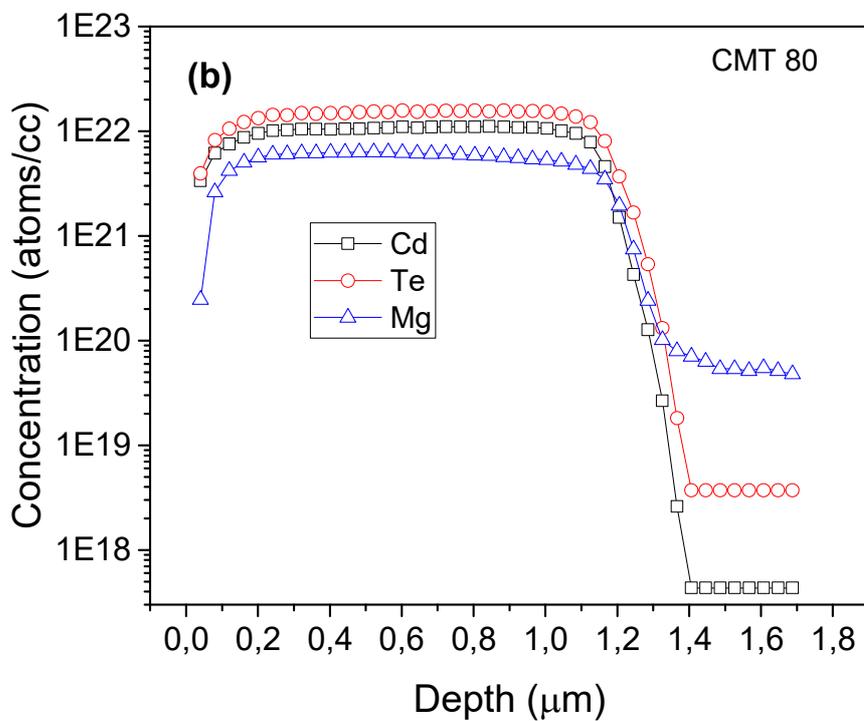
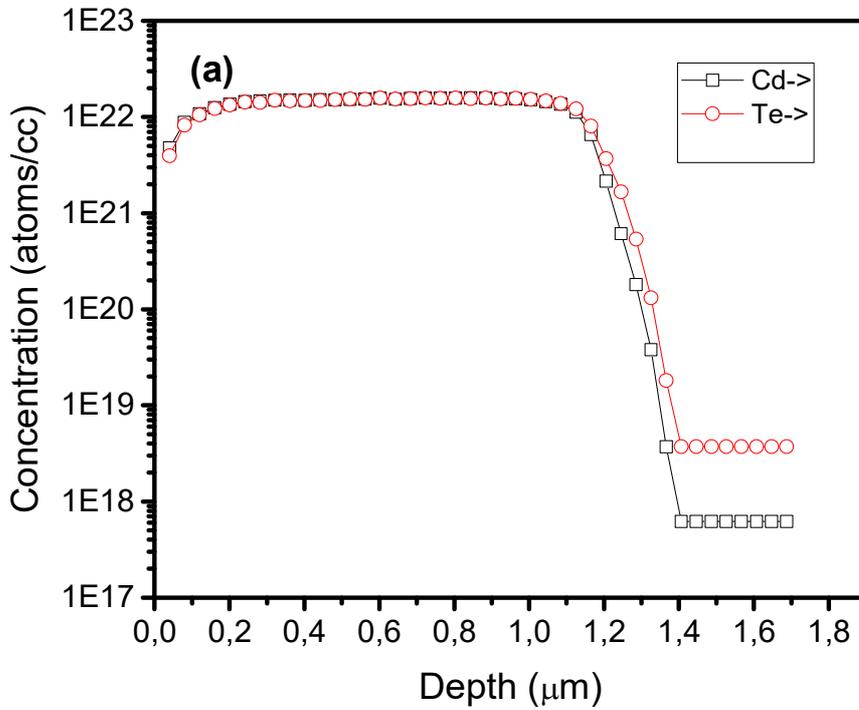


Figura 3.15. Análisis SIMS de (a) película CdTe, y (b) película $Cd_{1-x}Mg_xTe$ ($x = 0.11$) que muestra la composición elemental a lo largo de la sección transversal de las películas. Los espesores de ambas películas medidas con perfilómetro de superficie estaban en el intervalo de 1.35 μm .

La figura 3.15 muestra la composición elemental de dos películas representativas mencionadas arriba; La Fig. 3.15a corresponde a una película de CdTe y la Fig. 3.15b es el de una película $Cd_{1-x}Mg_xTe$ con contenido de Mg $x = 0.11$. Como se observa la concentración de todos los tres elementos es uniforme a lo largo del material indicando buena uniformidad de las películas depositadas. Una distinción clara entre las dos figuras es que en el caso de CdTe la composición elemental de Cd y Te es casi la misma que se espera para una película de CdTe estequiométrica. Cuando el Mg es incorporado en la matriz del CdTe, el Mg sustituye al Cd y por lo tanto uno esperaría bajar la concentración de Cd, que se demuestra claramente en la Fig. 3.15b. Los átomos/cc de Cd y Mg varían dependiendo del contenido de Mg original en las películas. La incorporación de Mg en CdTe es discutido en la sección de XPS.

3.7. Espectroscopía Raman

El espectro Raman de tres películas de $Cd_{1-x}Mg_xTe$ con $x = 0.05, 0.21$ y 0.26 junto con el de una película CdTe se presentan en la figura 3.16. Los espectros se registraron con la línea de 752.5 nm de un láser de Kr. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio en idénticas condiciones de deposición. Los espectros de Raman se registraron para las películas depositadas. En el CdTe se observa el modo 1LO a 167 cm^{-1} con un modo 2LO bien definido a 334 cm^{-1} . Se puede ver a partir de la figura que a medida que el contenido de Mg en la película aumenta la

forma de los cambios de modo 1LO y el modo 2LO desaparece gradualmente con el aumento de x indicando perturbaciones de red debido a la presencia de Mg. La falta de resonancia con la excitante línea láser a medida que aumenta la brecha de banda puede contribuir a la desaparición de las bandas Raman. Sin embargo, de la figura se puede observar que la pérdida de intensidad del modo 2LO es muy significativa en comparación con la disminución en la intensidad del modo 1LO. Además, se puede observar que el ensanchamiento de banda del modo 1LO aumenta a medida que aumenta x , lo que puede considerarse como el efecto de la incorporación de Mg en la red de CdTe.

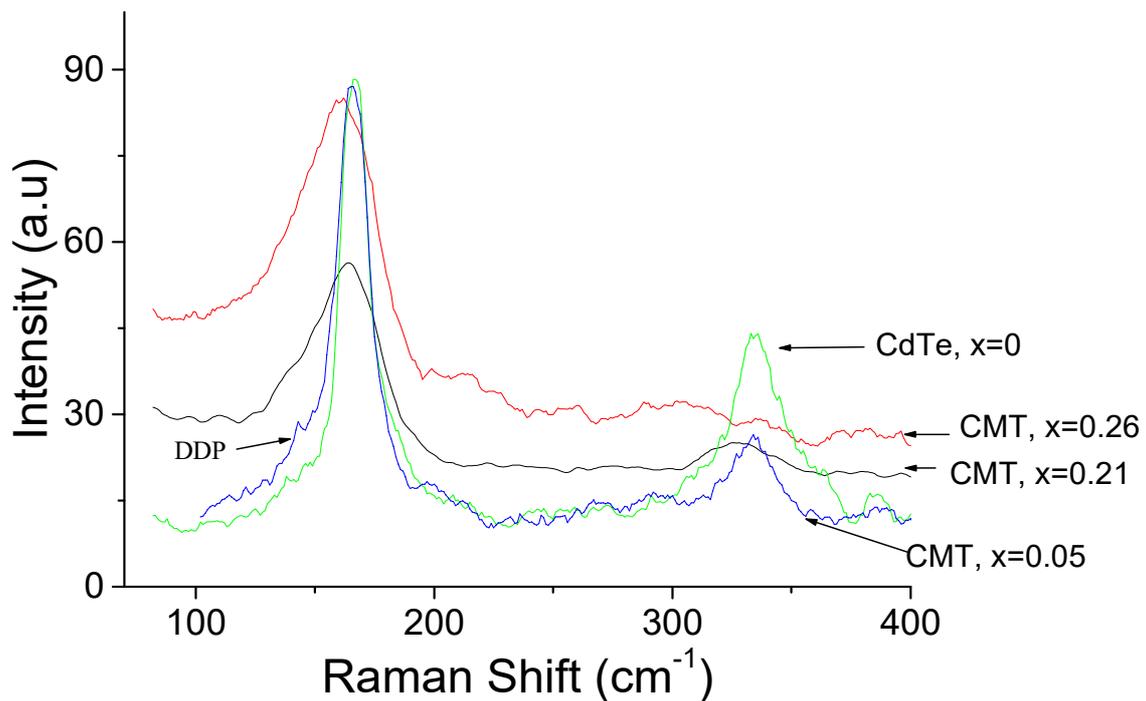


Figura 3.16. Espectros Raman de películas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ ($x = 0, 0.05, 0.21$ y 0.26). Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio en condiciones similares. La brecha de energía de las películas 1.48, 1.58, 1.88 y 1.96 eV, respectivamente para el CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ con $x=0.05, 0.21$ y 0.26 .

Las bandas Raman (de las películas con $x = 0.05, 0.21$ y 0.26) muestran una forma de línea asimétrica con una cola que se extiende hasta el lado del número de onda baja de la banda 1LO, que se hace más pronunciada cuando el contenido de Mg en la película aumenta. Esta asimetría puede deberse a la presencia de defectos o perturbaciones de la red cristalina debido a la incorporación de Mg. La forma lineal de los espectros Raman puede verse afectada por la presencia de la señal PL, y por lo tanto, la ampliación de la línea observada también puede ser debido a las emisiones de PL. Sin embargo, una comparación de los espectros de Raman de las películas de CdTe y $Cd_{1-x}Mg_xTe$ revela que la ampliación de la línea ocurre sólo en el caso de las películas de aleación, ya medida que el contenido de Mg aumenta, la ampliación de la línea también aumenta. El hecho antes mencionado indica que la ampliación de la línea está dominada por la perturbación de la red cristalina debido a la incorporación de Mg.

3.8. Fotorespuesta

La conductividad de las películas depositadas y recocidas se midió como se explica en la sección experimental. La corriente se monitoreó continuamente bajo un potencial constante aplicado de 10 V durante el tiempo de períodos antes, durante y después del pulso de luz. A partir de los valores actuales bajo condiciones de iluminación y utilizando el espesor de la película y las dimensiones se calculó la conductividad de las películas bajo oscuridad e iluminación. La conductividad de las películas en función del contenido de Mg (x) se presentan gráficamente en la Fig. 3.17. Como un parámetro de referencia, la corriente obtenida a partir de una película

de CdTe de espesor idéntico y depositada por evaporación y recocida a idéntica manera también se incluyen ($x = 0$). Como era de esperarse, las películas recocidas muestran una mayor conductividad en comparación con las películas sin tratamiento, lo que podría ser debido a la recristalización que resulta en el crecimiento de granos, supresión de la recombinación en el frontera de grano y modificación de los estados de trampa. Otra diferencia notable entre las películas depositadas y recocidas es que en el caso de la película sin tratamiento, la conductividad disminuye con el contenido de Mg, inicialmente y por valores altos del contenido de Mg, la conductividad aumenta de nuevo, sin embargo, para la película recocida, existe una aumento inicial en conductividad para valores bajos de x y posteriormente disminuye.

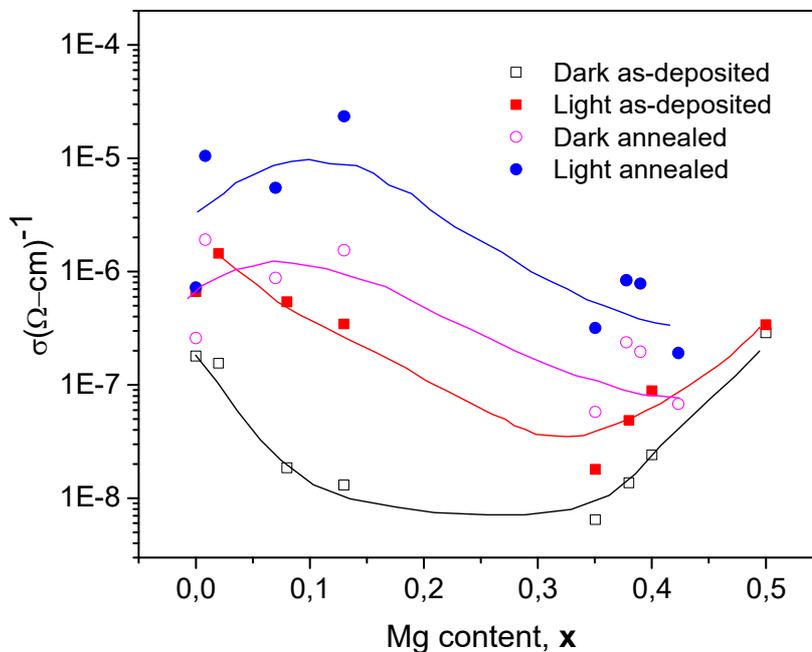


Fig. 3.17. Dependencia de la conductividad de la película $Cd_{1-x}Mg_xTe$ sobre el contenido de Mg. Los marcadores son datos experimentales y la línea es solo una guía.

Usando los datos en figura 3.17, la fotosensibilidad de las películas se calcularon utilizando la relación [Joel Pantoja Enríquez and Xavier Mathew (2003)]; para la fotosensibilidad $S = \frac{(\sigma_{light} - \sigma_{dark})}{\sigma_{dark}}$ donde σ_{light} y σ_{dark} son respectivamente la conductividad en luz y oscuridad.

La fotosensibilidad S de las películas depositadas y recocidas se muestra en la figura 3.17. La menor fotosensibilidad de las películas recocidas se debe al hecho de que la conductividad de la película aumenta después del recocido (figura 3.17). Se observa en la fig. 3.17 que en el caso de las películas con mayor concentración de Mg, la diferencia en la fotosensibilidad entre las películas depositadas y recocidas es pequeña, lo que es contrario a lo que se esperaba. Una posible explicación es que en el caso de que las películas contengan Mg, los tratamientos térmicos aplicados pueden no ser adecuados para producir recristalización, que está de acuerdo con la observación en la Fig. 3.7 en caracterización por rayos-X que el aumento en el tamaño del cristalito después del recocido es significativamente mayor para las películas que contienen menor cantidad de Mg.

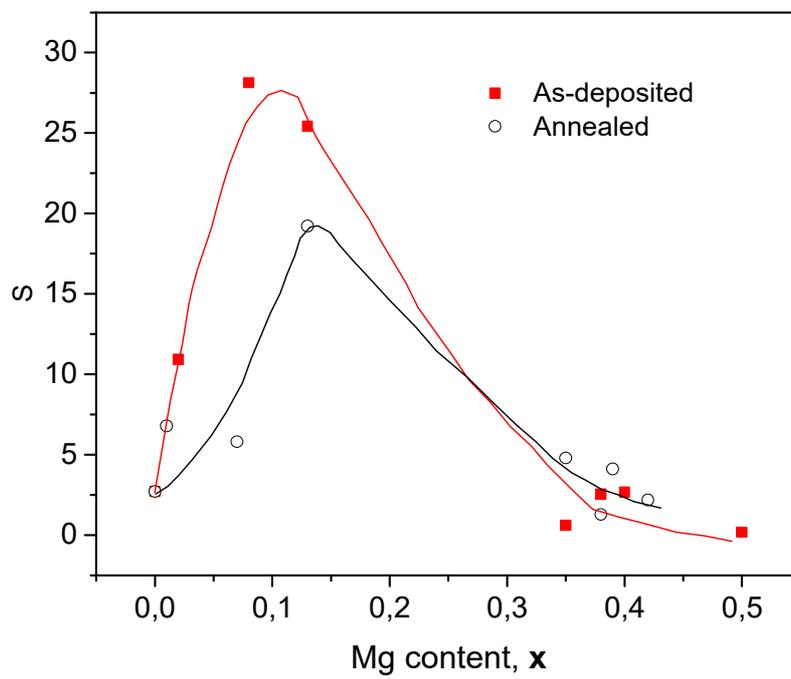


Fig. 3.17. Fotosensibilidad S contra el contenido de Mg, traza para las películas $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ depositadas y recocidas ($x = 0$ a 0.5). Los marcadores son datos experimentales y la línea es solo una guía.

Referencias Capitulo III:

- X. Mathew, J. Drayton, V. Parikh, N. R. Mathews, Xiangxin Liu and A. D. Compaan. *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 015012 (9pp) doi:10.1088/0268-1242/24/1/015012
- Duenow, J.N., Dhere, R.G., Li, J., Metzger, W.K., Duda, A., Gessert, T.A., Materials Research Society Symposium Proceedings 1165 (2010) 405-410, 2009 MRS Spring Meeting; San Francisco, CA; United States; 13 April 2009 through 17 April 2009.
- Omar S. Martinez, E. Regalado-Pérez, N.R.Mathews, Erik R.Morales, David Reyes-
- Coronado, Geovanni Hernández Galvez , Xavier Mathew, *Thin Solid Films* 582 (2015) 120-123, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.082>
- Mathew, X., Drayton, J., Parikh, V., Compaan, A.D, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, WCPEC-4, Volume 1, 2007, Article number 4059629, Pages 321-326
- Xavier Mathew, A. Bansal, J .A. Turner, Ramesh Dhere, N .R. Mathews and P.J. Sebastian. Photoelectrochemical Characterization of Surface Modified CdTe for Hydrogen Production. *J. New Materials for Electrochemical Systems* 5, 149-154 (2002)]
- S.L. Rugen-Hankey , A.J.Clayton, V.Barrioz, G.Kartopu, S.J.C.Irvine, J.D. McGettrick, D.Hammond, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 136 (2015) 213–217.
- Ricco A.J., White H.S., Wrighton M.S *J. Vac. Sci. Technol. A* 2, 910 (1984)
- Han Jun-feng, XiaoLiu, ChaLi-mei, JonathanHamon, M.P.Besland, *Materials Science in Semiconductor Processing* 40(2015) 402–406.
- J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben, in: J. Chastain (Ed.), *Handbook of Xray*
- Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1992.

- Hani Khallaf, Chia-Ta Chen, Liann-Be Chang, Oleg Lupan, Aniruddha Dutta, Helge
- Heinrich, A. Shenouda, Lee Chow, Applied Surface Science 257 (2011) 9237– 9242
- Joel Pantoja Enriquez, Xavier Mathew, Solar Energy Mater. and Solar Cells 76 (2003), 313–322

CAPÍTULO 4. Conclusiones

4.1. Conclusiones.

En cumplimiento de los objetivos del proyecto se ha desarrollado y verificado la composición de materiales ternarios basados en $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ para aplicaciones en celdas solares de mayor brecha de energía. Películas con diferentes composiciones mostraron buena estabilidad durante el trabajo de proyecto, manteniendo la brecha de energía del material.

Las películas delgadas de compuesto ternarios $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ con cantidad de Mg (x) en el rango $x= 0 - 0.5$, con los correspondientes intervalos de brecha de energía 1.47 a 2.41 eV se depositaron por co-evaporación y estudiado con el objetivo de comprender este material de banda ancha que se puede utilizar como capa absorbidora de la celda solar superior tipo tándem.

Las películas delgadas se estudiaron en detalle para comprender la evolución de las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y opto-electrónicas. La estequiometría de las películas en su sección transversal se estudió usando la técnica de espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS). La película CdTe pura mantuvo una estequiometría casi igual entre Cd y Te, mientras que la película $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ mostró disminución de concentración atómica de Cd, indicando la sustitución de Cd por Mg.

El análisis por la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS) mostró evidencias de incorporación de Mg, confirmando las variaciones de la brecha de banda observadas con los estudios de espectroscopía UV-Vis. Las imágenes de SEM mostraron el tamaño de grano disminuyendo con el aumento de Mg, lo que indica que la incorporación de Mg inhibe el crecimiento del grano.

La película $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ mantuvo las características estructurales de CdTe pura, sin embargo, la intensidad de las reflexiones en patrones de rayos-X disminuyó con el

contenido de Mg. Los parámetros estructurales mostraron una dependencia sistemática sobre el contenido de Mg en la película. La fotorespuesta de la película se redujo debido a la incorporación de Mg.

4.2. Trabajo Futuro

- Estudiar la estabilidad de películas con brecha de energía en el rango de 1.5 a 1.7 eV durante tratamientos posdepósitos en diferentes ambientes, como Oxígeno/aire, Nitrógeno y Argón. Identificar la composición ($0 < x < 0.7$) de película más estable durante el horneado a 400 grados.
- Investigar la causa de la inestabilidad e identificar los productos generados durante horneado.
- Optimizar los procedimientos y ambientes para mantener la estabilidad y alcanzar la recristalización de las películas.
- Desarrollar un prototipo de celda solar superior CdS/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ para aplicaciones en celda tipo tándem.

4.3. Productividad

(i) Artículo en revista internacional:

Roger C. Palomera, Omar S. Martínez, J. Pantoja-Enriquez, N.R. Mathews, Martín G. Reyes-Banda, B. Krishnan, X. Mathew. "Development and studies of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ thin films with varying band gaps to understand the Mg incorporation and the related material properties". Applied Thermal Engineering (2016)

(ii) Trabajos presentados en congresos:

- R. Castillo-Palomera, Nini R. Mathews, Xavier Mathew, Omar S. Martínez, Jesús. Muñiz, S. Ordeñana-Martínez, B. Robles-Ocampo, "Depósito y caracterización de películas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ para aplicación en celdas solares tipo tándem". V Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco del 3 al 7 de marzo del 2014.

- Roger C. Palomera, N. R. Mathews, X. Mathew. Development and studies of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ thin films with varying band gaps to understand the Mg incorporation and the related material properties. 3rd International symposium on Renewable Energy and Sustainability, 9-11 September 2015, IER-UNAM

REFERENCIAS GENERALES

- Jefferson W. Tster, Elisabeth M.Deake, Michael J. Driscoll, Michael W. Golay, Willian A. Peters, (2005). Sustainable Energy Choosing Among Options, Solar Energy, The MIT Press. [ISBN 0-262-20153-4](#): 543
- Wada T., Hashimoto y (2001). "High Efficiency CIGS Solar Cells With Modified CIGS Surface", Solar Energy Materials and Solar Cells, (67):305-310.
- Omar Sarracino, Desarrollo de una celda superior Cd_{1-x}Mg_xTe/CdS con una amplia brecha de energía para aplicaciones en dispositivos tándem Tesis de Doctorado 2011.
- T. J. Coutts, K. A. Emery and S. Ward, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 10, 195 (2002).
- Waag A, F. Fischer, Th. Litz, Kuhn-Heinrich B, U. Zehnder, W. Ossau, W. Spahn, Heinke H and Landwehr G. (1994). Wide gap Cd_{1-x}Mg_xTe: molecular beam epitaxial growth and characterization. [Journal of Crystal Growth](#), (138): 155-160
- Mathew, X., Drayton, J., Parikh, V., Mathews, N.R. and Compaan A.D, (2009). "Development of a semitransparent CdMgTe/CdS top cell for applications in tandem solar cells", *Semicond. Sci. Technol.* (24): 015012: 9.
- Ramesh Dhere, Kannan Ramanathan, John Scharf, Helio Moutinho, Bobby To, Anna Duda, and Rommel Noufi, *Proc. IEEE 4th World conference on photovoltaic energy conversion-2006*, IEEE Piscataway, N.J. 2006.
- Omar S. Martinez, E. Regalado-Pérez, N.R.Mathews, Erik R.Morales, David Reyes-Coronado, Geovanni Hernández Galvez, Xavier Mathew. Photovoltaic

performance of a Cd_{1-x}Mg_xTe/CdS top-cell structure. *Thin Solid Films* 582 (2015) 120–123.

- Shafarman W., Gossia M. and McCandless B. (2001). National Center for Photovoltaics Program Review Meeting, Lakewood, CO.
- Mathew, X., Drayton, J., Parikh, V. and Compaan, A. D 2006. "Sputtered Cd_{1-x}Mg_xTe films for top cells in tandem devices", *Proc. IEEE 4th World conference on photovoltaic energy conversion*, (1): 321-326.
- Dhere R., Ramanathan, K., Scharf, J., Moutinho, H., To, B., Duda, A. and Noufi, R (2006). "Investigations of Cd_{1-x}Mg_xTe alloys for tandem solar cell applications", *Proc. IEEE 4th World conference on photovoltaic energy conversion*, (1): 546-549.
- Omar S. Martínez, Aduljay Remolina Millán, L. Huerta, G. Santana, N.R. Mathews, M.L. Ramon-Garcia, Erik R. Morales, X. Mathew. Study of the Mg incorporation in CdTe for developing wide band gap Cd_{1-x}Mg_xTe thin films for possible use as top-cell absorber in a tandem solar cell. *Materials Chemistry and Physics* 132 (2012) 559– 562
- Liu Y, Hagfeldt A, Xiao X R, Lindquist SE. *Solar Energy Mater Solar cells*: 55, 267, 1998.
- J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York (1971)
- Pandey R N, Misra M, Srivastava ON, *Int Journal of hydrogen Energy*: 23, 861,1998
- R. A. Smith, *Semiconductors*, p. 314, Cambridge University Press, Cambridge, (1978)
- M. Ladd, R. Palmer *Structure Determination by X-ray Crystallography Analysis by X-rays and Neutrons* Springer Science and Buisness New York (2013) DOI10.1007/978-1-4615-3954-7-1
- *Quantitative X-Ray Diffractome* Lev S. Zevin Giora Kimmel Springer Science and Buisness media (2012) ISBN 9781461395355

- B.D Cullity and S.R Stock, Elements of X ray diffraction, Addison- Wesley Publishing company (1978) ISBN-13: 978-0201610918
- G.P Hernandez, X. Mathew, J.P Enriquez, B.E Morales, M.M Lira, J. A. Toledo, A.S Juarez, J. Campos, Structural characterization of CdTe thin films developed on metallic substrates by close spaced sublimation, J. Mater. Sci. 39 (2004) 1515
- Gomez, B. del Rio, L.M. Simulatem, A program for the multislice simulation of images and diffraction patterns of non- crystallines objects, Metal Mater. 21 (2001) 46
- Paul van der Heide, Wiley, X-ray Photoelectron Spectroscopy: An introduction to Principles and Practices (2011) ISBN: 978-1-118-16290-3.
- John F. Watts John Wolstenholme , Wiley, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES (2012) ISBN-13: 978-0470847138
- Jacek Grams New Trends and Potentialities of ToF-SIMS in Surface Studies, (2007) Nova Publishers; ISBN 9781600216350
- S and Te inter-di_fusion in CdTe/CdS hetero junction. J. Pantoja Enriquez, E. Gomez Barojas, R. Silva Gonzalez, U. Pal Solar Energy Materials Solar Cells 91 (2007) 13921397.
- High efficiency CSS CdTe solar cells. Ferekides C S, Marinskiy D, Viswanathan V, et al. - Thin Solid Films, 2000, 361/362:520.
- Melissa M. Mariani and Volker Deckert Raman Spectroscopy: Principles, Benefits, and Applications (2012) DOI: 10.1002/9783527636839.ch13 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- X. Mathew, J. Drayton, V. Parikh, N. R. Mathews, Xiangxin Liu and A. D. Compaan. Semicond. Sci. Technol. 24 (2009) 015012 (9pp) doi:10.1088/0268-1242/24/1/015012
- Duenow, J.N., Dhere, R.G., Li, J., Metzger, W.K., Duda, A., Gessert, T.A., Materials
- Research Society Symposium Proceedings 1165 (2010) 405-410, 2009 MRS Spring Meeting; San Francisco, CA; United States; 13 April 2009 through 17 April 2009.

- Omar S. Martinez, E. Regalado-Pérez, N.R.Mathews, Erik R.Morales, David Reyes-
- Coronado, Geovanni Hernández Galvez , Xavier Mathew, Thin Solid Films 582 (2015) 120-123, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.082>
- Mathew, X., Drayton, J., Parikh, V., Compaan, A.D, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, WCPEC-4, Volume 1, 2007, Article number 4059629, Pages 321-326
- Xavier Mathew, A. Bansal, J .A. Turner, Ramesh Dhere, N .R. Mathews and P.J. Sebastian. Photoelectrochemical Characterization of Surface Modified CdTe for Hydrogen Production. J. New Materials for Electrochemical Systems 5, 149-154 (2002)]
- S.L. Rugen-Hankey , A.J.Clayton, V.Barrioz, G.Kartopu, S.J.C.Irvine, J.D. McGettrick, D.Hammond, Solar Energy Materials & Solar Cells 136 (2015) 213–217.
- Ricco A.J., White H.S., Wrighton M.S J. Vac. Sci. Technol. A 2, 910 (1984)
- Han Jun-feng, XiaoLiu, ChaLi-mei, JonathanHamon, M.P.Besland, Materials Science in Semiconductor Processing 40(2015) 402–406.
- J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben, in: J. Chastain (Ed.), Handbook of Xray
- Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1992.
- Hani Khallaf, Chia-Ta Chen, Liann-Be Chang, Oleg Lupan, Aniruddha Dutta, Helge
- Heinrich, A. Shenouda, Lee Chow, Applied Surface Science 257 (2011) 9237– 9242
- Joel Pantoja Enriquez, Xavier Mathew, Solar Energy Mater. and Solar Cells 76 (2003), 313–322

