Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores

Modificación de las propiedades físicas de Teluro de Cadmio aplicando rampas de potencia durante el depósito por medio de erosión catódica.

Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestro en Dispositivos Semiconductores

Presentada por:

Eliseo Rincón Suárez
Matrícula 218470207

Dirigida por:

Dr. Enrique Rosendo Andrés
Director

Dr. Román Romano Trujillo
Codirector

Dr. Héctor Pérez Ladrón de Guevara
Codirector Externo

©BUAP, octubre del 2020.
Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT 001877

AGRADECIMIENTOS

A mi madre quien se ha esforzado mucho por ver que sea una persona de bien y logre todos mis sueños, ella ha sido el motor en mi corazón y el ejemplo más grande de perseverancia al no rendirse nunca aun cuando la vida le ha quitado tanto.

A mis amigos Ángel, Israel, Ricardo quienes han estado a mi lado y tenido paciencia en todo momento incluso en los momentos más difíciles.

A la C. Janina Santamaría quien por su amabilidad y gentileza provoco que quisiera continuar con mis estudios de maestría al tener una atención excepcional el día que solicite información sobre la maestría.

Al Dr. Enrique Rosendo Andrés, por su amistad y paciencia, al resolver mis dudas e impulsarme con el conocimiento en todo momento lo que provoco una buena motivación para el desarrollo de esta investigación. Al Dr. Román Romano Trujillo, por su apoyo en la adquisición de conocimientos y la amistad brindada.

Al Centro de investigación en dispositivos semiconductores por las instalaciones y el conocimiento que me ha brindado por parte de todos los que lo conforman.

Al Dr. Javier Martínez quien ha confiado en mí, apoyándome con mi preparación y su amistad en todo momento.

Al Proyecto FOINS - CONACYT #2488, responsable técnico Dr. Francisco Javier Flores Ruiz. Asesoría metodológica en el uso del microscopio de fuerza atómica del IFUAP.

Al Consejo Nacional de Ciencia Y Tecnología por todo el apoyo recibido para desarrollar mis estudios de maestría mediante la asignación de beca No.00187.

ÍNDICE

ANTECEDENTES. IV

RESUMEN. IV

OBJETIVOS. V

INTRODUCCIÓN. VI

1. EL TELURO DE CADMIO 1

1.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES. 2
1.2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS. 3
1.3 PROPIEDADES ÓPTICAS. 4
1.4 APLICACIONES. 6

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. 9

2.1 PREPARACIÓN DE SUSTRATO. 9
2.2 TEORÍA ACERCA DE LA EROSIÓN CATÓDICA. 10
2.2.1 MAGNETRON PLANAR. 12
2.2.2 OPERACION DEL EQUIPO DE EROSIÓN CATÓDICA. 13
2.2.3 DEPOSITO DE PELICULAS. 14
2.3 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN. 18
2.3.1 ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS. 18
2.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD). 20
2.3.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM-KPFM). 22
2.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM). 25
2.3.5 PERFILOMETRÍA. 27
2.3.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN. 28

3 CARACTERIZACION DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdTe EN RAMPAS DE POTENCIA. 34

3.1 ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN EN FUNCION DE LA POTENCIA. 34
3.1.1 ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS. 35
3.1.2 PERFILOMETRIA. 38
3.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X. 44
3.1.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN. 46
3.1.5 MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA. 51
3.1.6 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO. 56

4 CONCLUSIONES. 62

ANTECEDENTES

La radiación solar que recibe en promedio la superficie de la tierra es del orden de 10^{17} watts, la cual, corresponde a unos 170 W/m^2 por día, es decir, cada metro cuadrado recibe 4KW-h diariamente. Esta radiación puede ser transformada en energía eléctrica a través de procesos de conversión directa utilizando dispositivos fotovoltaicos o celdas solares. La generación de energía eléctrica a través de la conversión fotovoltaica de la radiación solar, basa su importancia en las siguientes propiedades: una fuente ilimitada de energía en todos los sitios de la tierra, no produce contaminación ambiental, permite construir sistemas de generación de potencia desde unos pocos mW hasta plantas que generan varios MW.

En la actualidad existen diversos materiales que se utilizan en la fabricación de celdas solares de película delgada, entre los que se encuentran CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, etc [1-6]. Para lo cual, existe una gran variedad de técnicas para depositar películas delgadas, entre las que se encuentran: Epitaxia de Haces Moleculares (MBE) [7], Transporte de Vapor en Espacio Cerrado (CSVT) [8], Depósito de Vapor Químico (CVD) [9], Depósito por Baño Químico (CBD) [10], Sputtering [11], Depósito Electroquímico [12], Rocío Pirolítico [13], Ablación Láser [14], etc.

Las celdas solares de CdS/CdTe son de interés actual debido a su alta eficiencia de conversión de la energía solar, teóricamente pueden alcanzar una eficiencia del 22% [15]. Comúnmente, la película de CdS es preparada por CBD, mientras que la película de CdTe se deposita por erosión catódica, manteniendo la temperatura de sustrato, la potencia y el tiempo de depósito; constantes.

En este proyecto se propone depositar películas de CdTe mediante la técnica de erosión catódica variando la potencia de crecimiento, pero manteniendo constante la temperatura del sustrato, el tiempo y presión de depósito; para posteriormente llevar a cabo su caracterización.

JUSTIFICACIÓN

En los últimos años, el Cuerpo Académico Materiales y Dispositivos Semiconductores (CA-MDS) de la BUAP, ha venido trabajando en colaboración con el Dr. Iván Oliva Arias y el Dr. José Luis Peña del CINVESTAV Unidad Mérida, en la fabricación y caracterización de celdas solares a base de CdS y CdTe. Recientemente, se ha observado que, variando la potencia de depósito en el sistema de erosión catódica, las propiedades ópticas mejoran, es decir se obtiene una absorbancia de casi el 100%, de tal forma que las celdas solares

obtenidas con este método alcanzaron una eficiencia del 12 %. Sin embargo, hasta ahora no se ha realizado un estudio sistemático variando la potencia de depósito, es decir teniendo un gradiente de potencia durante el crecimiento de las películas de CdTe. Por tal motivo se plantea hacer un estudio sistemático del efecto de la modulación (rampas ascendentes y descendentes) de la potencia de plasma durante el depósito de películas delgadas semiconductoras. Tal como se ha visto en el en la literatura [16] la potencia es uno de los factores influyentes en las propiedades del material tal como la temperatura y la presión del gas de argón, con lo que esto nos ha dado la motivación suficiente para el inicio de la investigación ya que se han presentados algunos resultados donde la potencia influye de forma considerable para mejorar las propiedades ópticas y estructurales del CdTe.

OBJETIVO GENERAL

Depositar películas de CdTe mediante la técnica de erosión catódica variando la potencia de plasma desde 30 hasta 40 W durante el depósito y realizar su caracterización óptica y estructural.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Depositar películas de CdTe con rampas (ascendentes y descendentes) de potencia de crecimiento entre 30 y 40 W.
b) Caracterizar ópticamente las películas mediante transmitancia y/o absorbancia para determinar las variaciones del gap de energía.
c) Caracterizar estructuralmente las películas mediante difracción de rayos x.
d) Caracterizar morfológicamente las películas por microscopía AFM y microscopía electrónica de barrido SEM.

INTRODUCCION.

El Teluro de Cadmio es un material que se conoce desde hace alrededor de 100 años. Y desde 1879 este era preparado como muchos otros teluros, en Francia por el químico Julien Margottet (1848-1903), científico que aporto investigaciones de teluro con otros metales al punto conocido como red heat [17] y que sirvió más tarde, para que Fabre encontrara el calor de formación del CdTe bien cristalizado, reportando sus resultados en 1888[17]. Tiempo después se dio un auge mucho mayor en la síntesis de este material debido a que en esa época los investigadores de la RCA(Radio Corporation of America Laboratories) Dietrich y Richard, notaron el potencial del material para sus aplicaciones como semiconductor en celdas solares debido a su absorbancia ($\alpha<10^4$ cm^{-1})[18]. Ya en la década de los 50's los investigadores Kroeger, Nobel [17]; Boltaks, Konorov y Matveev [17] hicieron estudios detallados de dopaje que establecieron las bases para otros usos del Teluro de Cadmio; lo que describió el comportamiento del teluro de cadmio a gran detalle, y aporto a la descripción del comportamiento del modelo de dopaje. De igual manera en 1959 Rappaport [18] reporta la primera celda solar con una eficiencia del 2% [18], lo que provocó un estudio intenso del Teluro de Cadmio, sin embargo, no fue sino hasta la década de los 70's que el investigador Pawlewicz [19] propuso las bases para el depósito mediante erosión catódica (Sputtering), encontrando que este método permite el crecimiento de películas delgadas llegando a escala nanométrica, con lo que se mejoraron algunas de las propiedades del CdTe. Y se logró el surgimiento de nuevos tipos de celdas solares, como las celdas solares ultra-delgadas [20].

Gracias a la naturaleza cristalina del Teluro de Cadmio en esta misma década se comenzó el estudio de películas de CdTe sometidas a tratamientos en ambientes de cloro [19]; Los investigadores notaron una mayor eficiencia en las celdas solares, mas tarde, y gracias a la microscopia electrónica, se vio que los átomos de cloro ocupan las vacancias de teluro en la red cristalina, lo que provoca un aumento en el tamaño del grano [21]. También mas tarde comenzaron a ver que tanto las impurezas de cobre, oxígeno y sodio [17,18] influían en la eficiencia de las celdas solares, siendo un problema aun en la actualidad.

Por lo anterior, el trabajo a realizar trata sobre la influencia en algunas propiedades físicas como son las estructurales, ópticas y morfológicas del Teluro de Cadmio, al depositar mediante erosión catódica, en dos diferentes condiciones de presión y en gradientes de potencia respecto del tiempo, esto gracias a que la técnica de erosión catódica por si misma nos permite ciertos cambios al variar uno de sus parámetros principales dentro del sistema como son la presión, temperatura o potencia; dando como resultado en algunas ocasiones que al variar

la presión o la temperatura se obtienen cambios del tipo morfológico, estructural, óptico, entre otras propiedades, en la película debido a la modificación de los parámetros ya mencionados.

Esta tesis se divide en 3 capítulos los cuales se resumen de la siguiente manera:

En el Capítulo I se hace una descripción puntual de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del teluro de cadmio, y se dan a conocer algunas de sus aplicaciones.

El Capítulo II está enfocado en la descripción de la técnica de depósito y limpieza de sustrato, así mismo se describe de manera clara y breve las técnicas empleadas para la caracterización del material.

En el Capítulo III, se presentan los resultados de las caracterizaciones de las películas de CdTe y se analizan y discuten estos mismos.

Referencias:

[1]. H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshiro, J. Ohashi and T. Yokota, Solar Energy Mater. and Solar Cells, 49 (1997) 407.

[2]. J. Möller, Ch.-H. Fischer, S. Siebentritt, R. Könenkamp, M. Ch. Lux-Steiner, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna (1998) pre-print.

[3]. R. W. Birkmire, Proc. 26th Photovoltaic Specialists Conf., IEEE, Anaheim, CA (1997) 295-300.

[4]. H. S. Ullal, K. Zweibel, B. von Roerden, Proc. 26th Photovoltaic Specialists Conf., IEEE, Anaheim, CA (1997) 301.

[5]. H. Ohyama et. al., Proc. 26th Photovoltaic Specialists Conf., IEEE, Anaheim, CA (1997) 343.

[6]. K. Zweibel, H. S. Ullal, B. von Roerden, Proc. 25th Photovoltaic Specialists Conf., IEEE, Washington D. C. (1996) 301

[7]. M. A. Herman, D. Bimberg, and J. Christen. J. Appl. Phys. **70**, R1 (1991).

[8]. Perrier, G., Philippe, R., & Dodelet, J. (1988). Growth of semiconductors by the close-spaced vapor transport technique: A review. *Journal of Materials Research, 3*(5), 1031-1042. doi:10.1557/JMR.1988.1031

[9]. S. A. Mahmoud, A. A. Ibrahim, A. S. RIAD. Thin Solid Films, **372,** 144 (2000).

[10]. L. Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya, and A.P. Thakour, *Physics of Thin Films*, Vol.12, Academic Press, New Cork (1982).

[11]. H. Ashour, F. El Akkad, Phys. Status Solidi (a) 184 (2001) 175.

[12]. K. L. Choy, B. Su, Thin Solid Films 388 (2001) 9.

[13]. D. P. Amalnerkar, K. Yamaguchi, T. Kajita, H. Minoura, Solid State Commun. **90,** (1994) 3.

[14]. B. Ulrich, H. Sakai, Y. Segawa, Thin Solid Films **385** (2001) 220.

[15]. N. Romeo, A. Bosio, A. Romeo, M. Bianucci, L. Bonci, C. Lenti,Proceedings of PV in Europe: From PV Technology to EnergySolutions, Rome, 2002, p. 433.

[16] Kulkarni, Rupali, et al. “Structural and Optical Properties of CdTe Thin Films Deposited Using RF Magnetron Sputtering.” *Energy Procedia*, vol. 110, 2017, pp. 188–195., doi:10.1016/j.egypro.2017.03.126.

[17] Loferski, J. J. (1956). Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion. *Journal of Applied Physics,27*(7), 777-784. doi:10.1063/1.1722483

[18] Camacho. E. &Rosendo.E.(2014). *Caracterización de películas policristalinas de CdTe, obtenidas por erosión catódica para su aplicación en celdas solares* (Tesis doctoral).BUAP, Puebla, Puebla.

[19] F.V. Wald. Applications of CdTe. A review. Revue de Physique Appliquee, 1977, 12 (2), pp.277-290.

[20]S. Jonathan D Major 2016 Semicond. Sci. Technol. 31 093001.

[21] L., & Sheng, S. (2006). *Semiconductor Physical Electronics* (Second ed.). New York: Springer.

CAPÍTULO 1

EL TELURO DE CADMIO

El Teluro de Cadmio es un material semiconductor binario cristalino, formado por Cadmio que tiene un numero atómico 48 y su configuración electrónica es $[Kr]4d^{10}5s^2$ [1], y telurio con numero atómico 52 y su configuración electrónica es $[Kr]4d^{10}5s^25p^4$ [1],lo que nos permite ver que el Cadmio tiene todos sus niveles llenos mientras que el Telurio en el nivel 5p hay 4 electrones libres, de aquí que se pueden compartir los dos electrones del cadmio para poder llenar el ultimo nivel energético del telurio, sin embargo, para poder definir el tipo de enlace tomaremos el criterio por diferencia de electronegatividades, las cuales son 2.01 para el telurio y 1.46 para el cadmio [1], tomando la diferencia de las mismas obtenemos lo siguiente, 2.01 - 1.46 = 0.55, lo que nos diría que el tipo de enlace es covalente[2]. Sin embargo y gracias a las energías de ionización de estos elementos [1] se ha observado que al unirlos se generan energías de ionización para el material del 72% [3], lo que nos permite entender la estabilidad del material a altas temperaturas.

El Teluro de Cadmio cuenta con algunas propiedades macroscópicas interesantes, las cuales se presentan a continuación:

1. Es un material mecánicamente débil y frágil con dureza knoop = 45 kg/mm^2 [3].
2. Tiene un esfuerzo critico de corte igual a 5MPa a temperatura ambiente [3].
3. Su coeficiente de expansión térmica es $4.9 \times 10^{-6}K^{-1}$ [3].
4. Tiene un punto de fusión de 1046°C [3] y es estable a temperaturas mayores a 500°C [1].
5. El CdTe tiene una alta resistencia a la sensibilidad por humedad [1].
6. Su densidad es 5.87 gr/cm^{-3} [1].

1.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES.

El Teluro de Cadmio presenta dos fases cristalinas, la hexagonal (wurtzita) y la cubica (zincblenda), siendo la estructura cubica estable al medio ambiente a presión y temperatura ambiente [3].

La estructura zincblenda del CdTe pertenece al grupo espacial F-43m (2dT) [3], y como se muestra en la Figura 1.1 a), las líneas que conectan los átomos de telurio y de cadmio representan enlaces covalentes de los pares de electrones que están dispuestos tetrahédricamente alrededor de cada átomo de telurio, teniendo una longitud de los enlaces de telurio - cadmio alrededor de 2.806 Å [3]. Para entender el ordenamiento atómico de los elementos en una estructura tipo zincblenda, se puede ver a esta como si estuviera compuesta por dos estructuras cubicas centradas en la cara, una de los átomos de cadmio del grupo II-B

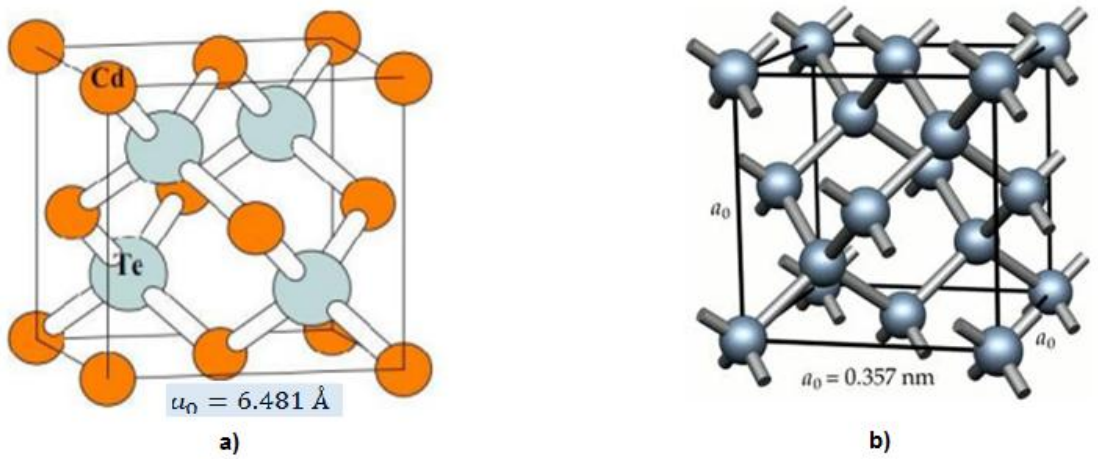


Figura 1.1 a) Estructura Zincblenda Teluro de Cadmio con dispocicion atomica: En color naranja para los atomos de cadmio y en azul los atomos de telurio, **b)** estructura cristalina del diamante.

(cationes de Cadmio) y la otra de átomos de Telurio del grupo VI-A (aniones de Telurio), las cuales se intercalan una con otra desplazándose a lo largo de la diagonal principal 1/4 y quedando distribuidos de manera similar a la estructura del diamante, pero con una constante de red de a=6.481 Å [3], y con átomos de dos elementos diferentes, que contrario a la del diamante tiene todos sus átomos iguales como se muestra en la Figura 1.1 b). De la misma manera, la celda unitaria convencional del CdTe tiene 8 átomos, 4 de Cd y 4 de Te, los cuales están dispuestos en las coordenadas para el Cd: $\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right),\left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right),\left(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right),\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)$, y para él Te: $(0,0,0),\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right),\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right),\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$ [3]. Estos átomos ordenados tetrahédricamente están igualmente distanciados a una cantidad de $\frac{\sqrt{3}a}{4}$ teniendo como centro el átomo de telurio o cadmio cómo se muestra en la Figura (1.1a).

1.2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

El Teluro de Cadmio es un material que por su naturaleza tiende a ser tipo p, esto es debido a la falta de estequiometria al tener ausencia de algunos átomos de cadmio [4] debido a las variables termodinámicas en su crecimiento. El Teluro de Cadmio como todo semiconductor puede ser dopado tanto tipo-p como tipo-n y para esto se utilizan elementos de los grupos III, VII, I y V para dopar al material [3], siendo los elementos del grupo III quienes sustituyen a los átomos de Cd y los elementos del grupo VII para los elementos que sustituyan a los átomos de Te en el caso de un dopaje tipo-n y para el material tipo- p se usan elementos de los grupos I y V que de igual manera que en el caso del tipo-n los del grupo I sustituyen al Cd y los del grupo V al Te, se tiene que considerar que este tipo de dopajes es un tanto complicado debido a que los defectos nativos actúan como centros de dopaje, los cuales compensan al dopaje por impurezas [3]; lo que nos permite ver que estos centros de dopaje no permitirían una variación tan alta en las concentraciones de aceptores o donadores.

Ahora bien la máxima concentración de electrones y huecos para el CdTe tipo-n se presentan en la Figura 1.2, en esta misma se puede observar que la diferencia de concentración de huecos y electrones no varía demasiado en sus ordenes de diferencia, aun cuando esta dopado tipo-n a diferencia de los otros materiales de los cuales el único que se mantiene compensado seria el ZnSe, quien aparentemente mantiene las concentraciones muy cercanas en sus ordenes de diferencia.

Por lo que el CdTe al admitir altas concentraciones de dopado nos permite obtener bajas resistividades para ambos tipos de conductividad las cuales serian 10^{-4} Ω-cm y $5x10^{-3}$ Ω-cm [3] para el tipo n y p respectivamente. La resistividad para el material intrínseco esta generalmente en el intervalo de 10^{9}Ω-cm [3], lo que representa movilidades del orden de 6600 $cm^2/(V\text{-}s)$ para electrones y 90 $cm^2/(V\text{-}s)$ para huecos [3].

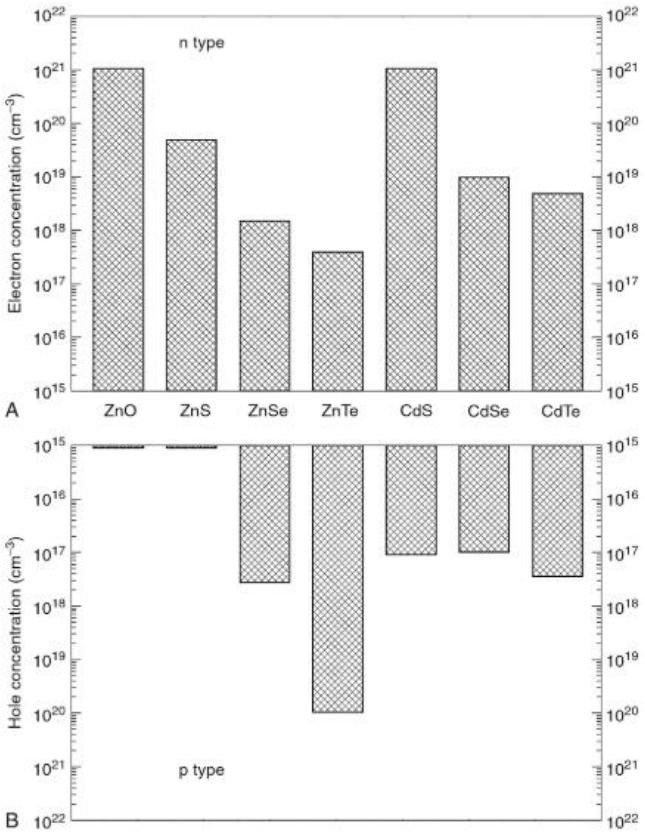


Figura 1.2 limites para la concentración de electrones en la parte superior (A) y concentración de huecos en la parte inferior(B) [5].

1.3 PROPIEDADES ÓPTICAS.

Las propiedades ópticas del CdTe en volumen nos permiten comprender el comportamiento del material mediante los fenómenos de: Reflexión, Absorción, Transmisión, Dispersión, etc.

Estas propiedades se derivan de las estructuras de bandas dentro de la red periódica, cerca del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción; logrando que cuando estén en sus puntos máximos y mínimos al mismo tiempo se dé lugar al fenómeno a la generación del excitón y que puede ser mejor explicado, cuando se analiza la primera zona de Brillouin.

Como se puede observar cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden en el mismo valor de gamma Γ, tal como se muestra en la **Figura 1.3**, se encuentra el valor de la energía de banda prohibida; de acuerdo con esto en la primera zona de Brillouin de la Figura 1.3, se puede ver que los factores Γ_8 en la banda de valencia y Γ_6 en la banda de conducción

coinciden mostrando que la energía de banda prohibida es de 1.44 eV a 300 K y un valor de $E_g^0 = 1.61\ eV$ a 0 K [1].

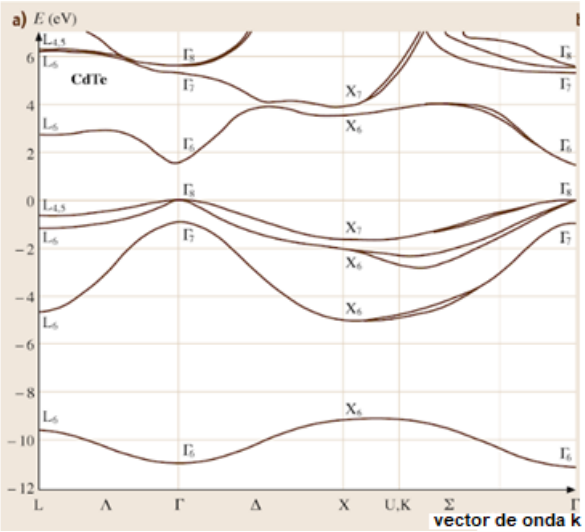


Figura 1.3 Estructura de bandas del CdTe [1]

En la Figura 1.4 se pueden ver algunas curvas de absorción α(λ) para el CdTe, donde el pico de λ=820 nm [5] es cuando tenemos la generación de un excitón según Adachi [5]. De aquí que solo los fotones con energía mayor a la energía de banda prohibida $hv>E_g$ o longitud de onda menor a la relacionada con la energía de banda prohibida $\lambda<\lambda_g \cong 1240$ nm [5] pueden contribuir a la corriente y esto es importante para el efecto fotovoltaico, sin embargo, según lo reportado en la literatura y debido a que el material es un material isotrópico la estructura del material es muy importante para la absorción, por lo que, de no tener una estructura cristalina, el material puede tener un corrimiento en sus bandas como lo vimos antes que puede ocasionar un aumento o disminución en su energía de banda prohibida.

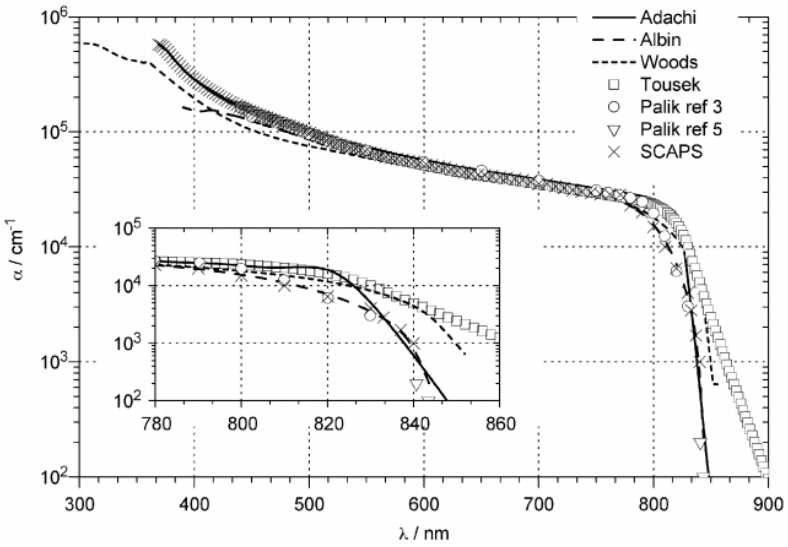


Figura 1.4 Grafica de la absorbancia del CdTe para diferentes longitudes de onda [5].

1.4 APLICACIONES DEL CdTe

Desde que en 1946 Frerichs y Warminsky [6,7] reportaron que los calcogenuros de Cd, en películas delgadas eran altamente fotosensibles a un rango de energías del fotón incluyendo la radiación gamma y beta comenzaron las investigaciones y para 1948 las fotoceldas de CdTe comenzaron a ser construidas favoreciendo las condiciones de preparado, tratamiento térmico y la estequiometria del material [8], esto fue de gran ayuda para comenzar a construir una gran variedad de dispositivos tales como son los empleados en óptica no lineal, dispositivos fotovoltaicos y semiconductores magnéticos [8].

Debido a que el CdTe es un compuesto que presenta dos tipos de conductividad tanto tipo-n como tipo-p, permite la fabricación de diodos y transistores de efecto de campo, así como la fabricación de celdas solares de hetero-unión y de homo-unión como la mostrada en la Figura 1.5, y también se pueden construir algunos otros dispositivos como los son los detectores nucleares, etc.

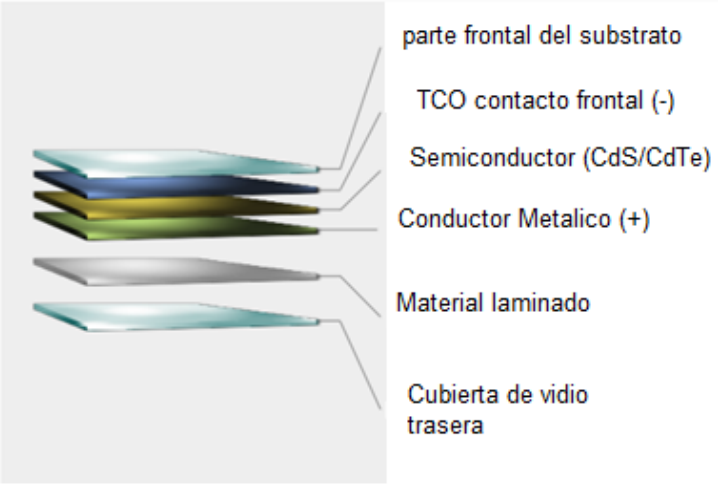


Figura 1.5 Representación esquemática de la arquitectura de los módulos de una celda solar de Teluro de Cadmio [9].

En lo referente a las celdas solares, Loferski [9] en su artículo, demuestra claramente que los semiconductores con energía de banda prohibida de entre 1.5 y 1.6 eV, pueden tener una alta eficiencia en la conversión de energía solar debido a su proximidad con la energía de banda prohibida asignada teóricamente de 1.45 eV [10] que coincide con la irradiancia solar máxima del espectro [10], y a su alto coeficiente de absorción óptica como el del CdTe que es mayor a 5 x 10^4 cm^{-1} [1]. Por lo que el CdTe es una buena elección para materiales absorbentes de capa delgada en aplicaciones para dispositivos fotovoltaicos. Algunos cálculos teóricos han supuesto que las celdas de CdTe logran alcanzar eficiencias de hasta el 22%. Por lo que en algún momento se ha propuesto como un buen candidato para sustituir a las celdas de silicio por sus ventajas tales como:

1. Mayor absorción de la irradiación solar difusa, en condiciones de alta nubosidad, como al amanecer o al anochecer, teniendo como resultado una mayor producción de energía en comparación con las celdas tradicionales de silicio.
2. Mejor rendimiento a altas temperaturas debido a la estabilidad del material, lo que nos permite una operación normal bajo irradiación solar directa, en comparación al silicio.
3. Adecuado para la producción de módulos en grandes volúmenes y a bajo costo.

Referencias:

[1] Martienssen, W., &Warlimont, H. (2005). *Handbook of condensed matter and materials data*. Berlin, Heidelberg: Springer.73, 108.

[2] Brown, T. L. (2004). *Química: La ciencia central*. Ed. Novena, México: Pearson Educación. 277-286.

[3] Camacho. E. &Rosendo.E.(2014). *Caracterización de películas policristalinas de CdTe, obtenidas por erosión catódica para su aplicación en celdas solare*s (Tesis doctoral). BUAP, Puebla, Puebla.

[4] Hwang, H., Hsu, K. Y., & Ueng, H. (1996). Fundamental studies of p-type doping of CdTe. *Journal of Crystal Growth,161*(1-4), 73-81. doi:10.1016/0022-0248(95)00614-1

[5] Triboulet, R., &Siffert, P. (2010). *CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications* (First ed.). Amsterdam: Elsevier.

[6] Frerichs, R., &Warminsky, R. (1946). Die Messung von β- und γ-StrahlendurchinnerenPhotoeffekt in Kristallphosphoren. *Die Naturwissenschaften,33*(8), 251-251. doi:10.1007/bf01204482

[7] Frerichs, R. (1947). The Photo-Conductivity of "Incomplete Phosphors". *Physical Review,72*(7), 594-601. doi:10.1103/physrev.72.594

[8] Abulfotuh, F., Balcioglu, A., Wangensteen, T., Moutinho, H., Hassoon, F., Al-Douri A., Kazmerski, L. (n.d.). Study of the defect levels, electrooptics, and interface properties of polycrystalline CdTe and CdS thin films and their junction [solar cells]. *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997*. doi:10.1109/pvsc.1997.654125

[9] Sinha, P. (2013). Life cycle materials and water management for CdTe photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells,119*, 271-275. doi:10.1016/j.solmat.2013.08.022

[10] Sheng S., L., 2006. *Semiconductor Physical Electronics*. 2nd ed. New York: Springer-Verlag, p.407.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

En este capítulo se describen los detalles experimentales para la obtención de películas de CdTe, así mismo se describe las condiciones previas al depósito. El método utilizado para el depósito es el de erosión catódica con radio frecuencia, este método es muy eficiente en películas delgadas y al variar uno de sus parámetros de depósito como lo son la presión, temperatura y potencia; podríamos encontrar diferencias en las propiedades físicas de las películas. A razón de esto es que se decidió variar la potencia en intervalos de tiempo bien definidos a dos presiones diferentes y ver como variaban algunas de sus propiedades ópticas, estructurales y morfológicas del material.

En otro contexto y tomando bibliografía previa se describe de manera rápida la limpieza del sustrato antes del depósito.

2.1 PREPARACIÓN DEL SUSTRATO

Para este trabajo se utilizo vidrio Corning, y tomando como referencia el trabajo del Dr. Eduardo Camacho Espinoza [1] para la preparación del Sustrato como se puede ver en el siguiente esquema:

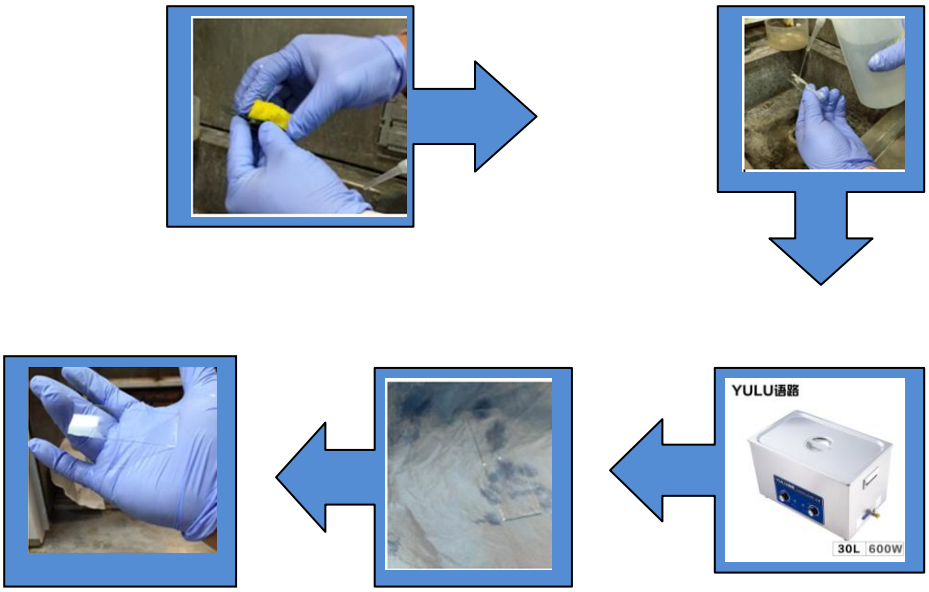


Figura 2.1 Esquema de lavado de sustrato

En el **Figura 2.1** anterior podemos ver como se quitan los residuos de algunas impurezas que puedan afectar al depósito de las muestras sin embargo tal como lo describe el doctor Eduardo en su trabajo previo, la forma de limpieza del sustrato es debido, a los estudios de cantidad de pequeños agujeros los cuales arrojaron que el mejor resultado es el que se empleo para la limpieza de sustrato en este trabajo.

2.2 TEORÍA ACERCA DE LA EROSIÓN CATÓDICA (sputtering).

Una definición de sputtering sería la siguiente: "la erosión de la superficie del material está dada por impacto de partículas" [Sigmund, 1993]; Sigmund aclara que: "la erosión catódica es un fenómeno a escala atómica, por lo que uno puede identificar un evento de erosión individual, es decir que, la emisión de un numero de átomos o moléculas de una superficie de un material será iniciada por un simple bombardeo de partículas", donde los iones son proyectiles empleados para depositar películas delgadas.

El proceso de erosión catódica, se produce cuando a bajas presiones se ionizan gases a través de una diferencia potencial y estos iones colisionan con un blanco, lo que se puede describir de forma breve en los siguientes puntos [2]:

1. La aceleración de iones por medio del campo eléctrico debido a la diferencia de potencial a lo largo de la superficie del cátodo.

2. La colisión y penetración de iones en el objetivo, resultando en series de colisiones superficiales e internas.

3. La eyección de uno o más átomos del objetivo.

En la técnica de erosión catódica se utiliza una cámara de vacío donde se encuentran dentro dos electrodos un ánodo y un cátodo, en la cámara se introduce un gas para crear un ambiente con una presión menor a la atmosférica, posteriormente se induce una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, logrando generar electrones libres cerca del cátodo y estos a su vez se aceleran debido al campo eléctrico que se crea debido al potencial inducido. Si la diferencia de potencial inducida es lo suficientemente grande, los electrones libres se acelerarán lo suficiente para alcanzar una energía mínima, para que al colisionar los electrones con los átomos del gas introducido en la cámara se ionicen después de la colisión, dejando a su paso electrones libres y átomos ionizados positivamente, a este fenómeno comúnmente se le denomina plasma Figura (2.2).

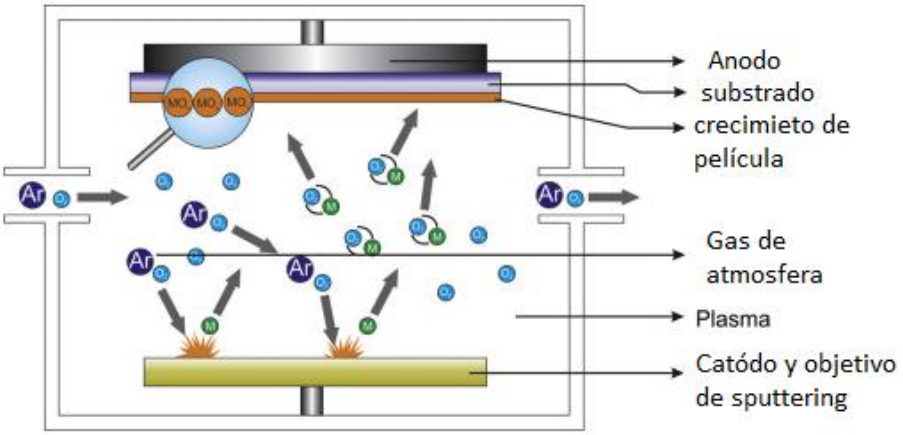


Figura 2.2 Funcionamiento de un equipo de erosión catódica [3].

A su vez y debido al campo eléctrico los átomos ionizados son arrastrados hacia el cátodo provocando colisiones de los átomos con el cátodo, si los átomos que colisionan tienen la suficiente energía lograran dislocar la superficie y eyectar átomos del material en el cátodo debido a la transferencia de momento. Al eyectar estos átomos de la superficie del material por el bombardeo iónico realizando, algunos de los átomos que salen eyectados lograrán alcanzar el sustrato y se adherirán al mismo. Debido a la energía con la que salen expulsados los átomos del blanco es de una tercera parte de la incidida por los iones [4]. Por las leyes de conservación de la energía se puede ver que, una gran parte de la energía se transforma en calor, el cual es disipado mediante un sistema de refrigeración en el cátodo evitando un sobrecalentamiento en el mismo.

Una de las características principales en el proceso de erosión catódica es la emisión de luz por parte del plasma. Esto se debe a un proceso de recombinación de los átomos o moléculas ionizadas con electrones libres, lo que produce una emisión de luminosidad dependiente del gas que se está empleando para la erosión, un ejemplo particular es cuando se usa el gas de Argón; el cual provoca una luminosidad de color rosa.

En los sistemas de erosión catódica es necesario trabajar con dos diferentes fuentes, una de corriente directa (DC) por sus siglas en ingles y otra para materiales aislantes conocida como fuente de radio frecuencia (RF) [4]. Esto porque en materiales altamente resistivos se necesitarían fuentes de corriente directa con voltajes excesivamente altos saliendo de lo convencional, por lo anterior y recordando que debido a la superposición de los electrones en la superficie del material dieléctrico se puede considerar como un capacitor dieléctrico lleno el cual disminuye su carga cuando aumentamos la radiofrecuencia [4], por lo que sería necesario usar una corriente alterna, gracias a esto es que usamos una fuente de voltaje con radiofrecuencia.

Para un sistema de erosión catódica por radiofrecuencia necesitamos un sistema de ajuste entre las impedancias de la fuente de potencia y la descarga. La impedancia de la fuente de RF es de 50 ohm y la de la descarga ronda en un intervalo de 1 a 10 Kilo-ohm [1]. Las fuentes de RF regularmente operan con una radio frecuencia de 13.56 MHz [2], debido a la Federal Communications Commision [2] quienes sugieren este tipo de frecuencias para no interferir con otras comunicaciones, también sugieren voltajes pico a pico superiores a los 1000V [4], densidades de corriente de 1mA/cm^2 [4], densidades de electrones desde 10^9 a 10^{11} cm^{-3} [4], con presiones de descargas típicas de 0.5 a 10mTorr [4].

Para aumentar la tasa de depósito regularmente se incide un campo magnético logrando aumentar la descarga de corriente en las fuentes de DC; en un intervalo de entre uno a dos órdenes de magnitud a diferencia de cuando se aplica el mismo voltaje.

Otra ventaja es que se pueden reducir las presiones de operación, una razón fundamental para estos beneficios, es el desplazamiento de los valores de las curvas de Paschen [4] a valores más bajos relacionados con una simple descarga [4]; es decir que para el mismo espacio entre electrones y el mínimo de voltaje en el blanco una descarga estable puede mantenerse a bajas presiones.

2.2.1 Magnetrón Planar:

Este tipo configuración de magnetrón es la implementada dentro de nuestro sistema de erosión, y es característica porque las superficies del ánodo y cátodo son paralelas, en esta geometría el campo eléctrico del potencial es de aproximadamente 100V/cm [1] entre ambas superficies del ánodo y cátodo. Detrás de la superficie del blanco se arreglan unos pequeños magnetos permanentes, dependiendo del tipo de forma del blanco que se tenga será la configuración utilizada, en nuestro caso será circular, considerando al magnetrón como una barra simple de carga positiva o negativa, o polo norte y sur espaciadas entre sí lo más lejos posible una de la otra bajo el plato trasero del blanco [4]. Lo que permite a las líneas del campo magnético en un momento dado, ser paralelas al plato del blanco y normales al campo eléctrico generado por el potencial yendo del polo norte al polo sur [5] como se muestra en la Figura (2.3).

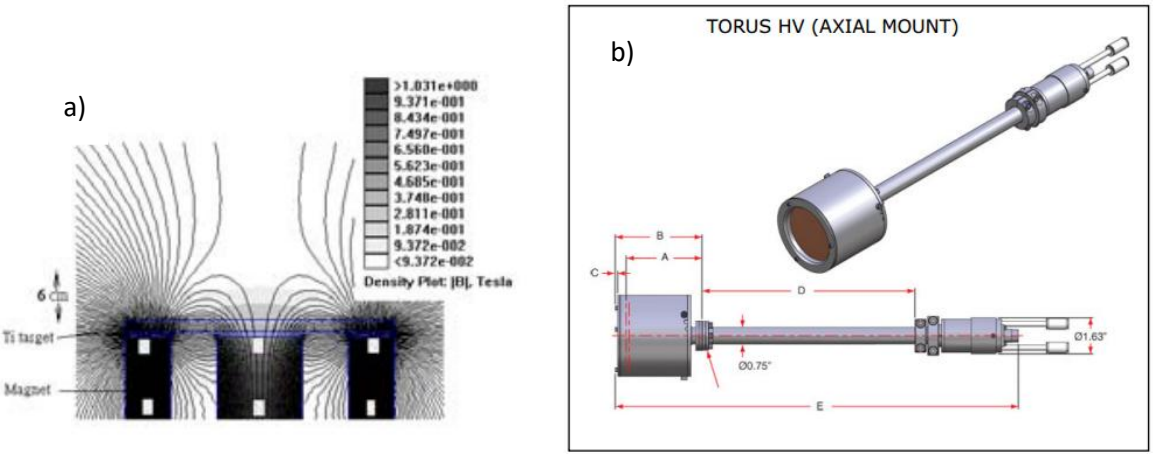


Figura 2.3 a) se muestra una simulación de las líneas de campo magnético de un magnetrón [6], b) se muestra un magnetrón TORUS HV en su vista axial [7].

Debido a que el campo eléctrico y magnético, son perpendiculares y por la fuerza de Lorentz, se puede entender que las partículas ionizadas quedan confinadas en un movimiento helicoidal dentro del campo magnético que puede llegar a ser de 0.5 G (Gauss) aproximadamente, el movimiento de las partículas ionizadas es denominado comúnmente como "racetrack" o pista de carreras en español [4]. Que será el lugar donde se aceleran los electrones confinados para ionizar a los átomos y generar electrones secundarios o si estos electrones no llevan la suficiente energía se podrán recombinar con los átomos de argón emitiendo luminosidad, después de que estos impactan al blanco.

2.2.2 OPERACION DEL EQUIPO DE EROSIÓN CATÓDICA.

Para el depósito de películas de CdTe se utilizó el equipo de erosión catódica marca intercovamex que se encuentra dentro del laboratorio de erosión catódica en el centro de dispositivos semiconductores del ICUAP el cual consta de: cámara de vacío, sistema de bombeo, dos fuentes de potencia una de radio frecuencia y una de corriente directa, magnetrón, portasustrato, precámara, brazo para colocar portasustrato y equipos periféricos. A continuación, se muestran algunos de los rangos de operación del equipo:

1. La presión base de vacio es de $1x10^{-5}$ Torr. El equipo trabaja en un rango de presiones que van desde la presión base hasta una máxima presión de $9x10^{-2}$ Torr, para operar sin dañar la bomba turbo molecular [1].
2. El sistema de erosión catódica cuenta con una fuente de radiofrecuencia Kurt J. Lesker R301 la cual opera en un rango de 0-300 watts, y una fuente de DC MDX 500 en un intervalo de 0-500V [8],

3. También se cuenta con un magnetrón Torus HV de 1 pulgada de diámetro; por lo que el equipo puede trabajar en un rango de potencias de 1W hasta 160W sin dañar al magnetrón del equipo [9].

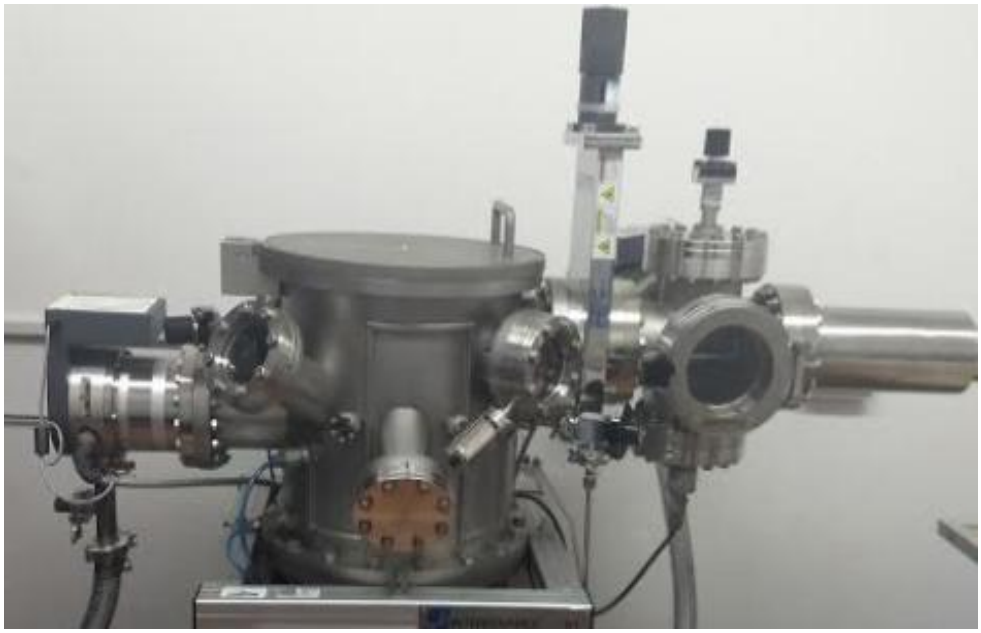


Figura 2.4 imagen de sistema de erosión catódica dentro del CIDS.

2.2.3 DEPOSITO DE PELÍCULAS

Se depositaron las películas de Teluro de Cadmio variando la potencia entre 30watts Y 40 watts donde RD (Rampa Descendente), RA (Rampa Ascendente), R1 es rampa constante 1, R2 es rampa constante 2, como se muestra en las siguientes tablas:

Tabla 2.1 deposito de películas de CdTe en rampas a presión constante de 5.5 mTorr.

Muestra	Presión (mTorr)	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	Tiempo total de depósito (min.)	temperatura
R1	5.5	30 watts cte.	132	Ambiente
R2	5.5	40 watts cte.	132	Ambiente
RD1	5.5	1watts/12min.	132	Ambiente
RD2	5.5	1watts/6min.	132	Ambiente
RD3	5.5	1watts/4min.	132	Ambiente
RD4	5.5	1watts/3min.	132	Ambiente
RD5	5.5	1watts/2.4min.	132	Ambiente

RD6	5.5	1watts/2min.	132	Ambiente
RA1	5.5	1watts/12min.	132	Ambiente
RA2	5.5	1watts/6min.	132	Ambiente
RA3	5.5	1watts/4min.	132	Ambiente
RA4	5.5	1watts/3min.	132	Ambiente
RA5	5.5	1watts/2.4min.	132	Ambiente
RA6	5.5	1watts/2min.	132	Ambiente

Tabla 2.2 deposito de películas de CdTe en rampas a presión constante de 10mTorr.

Muestra	**Presión (mTorr)**	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	**Tiempo total de depósito (min.)**	**temperatura**
R1	10	30 Watts Cte	132	Ambiente
R2	10	40 Watts Cte	132	Ambiente
RD1	10	1watts/12min.	132	Ambiente
RD2	10	1watts/6min.	132	Ambiente
RD3	10	1watts/4min.	132	Ambiente
RD4	10	1watts/3min.	132	Ambiente
RD5	10	1watts/2.4min.	132	Ambiente
RD6	10	1watts/2min.	132	Ambiente
RA1	10	1watts/12min.	132	Ambiente
RA2	10	1watts/6min.	132	Ambiente
RA3	10	1watts/4min.	132	Ambiente
RA4	10	1watts/3min.	132	Ambiente
RA5	10	1watts/2.4min.	132	Ambiente
RA6	10	1watts/2min.	132	Ambiente

Las rampas utilizadas para el depósito de las películas quedan ilustradas en las siguientes gráficas:

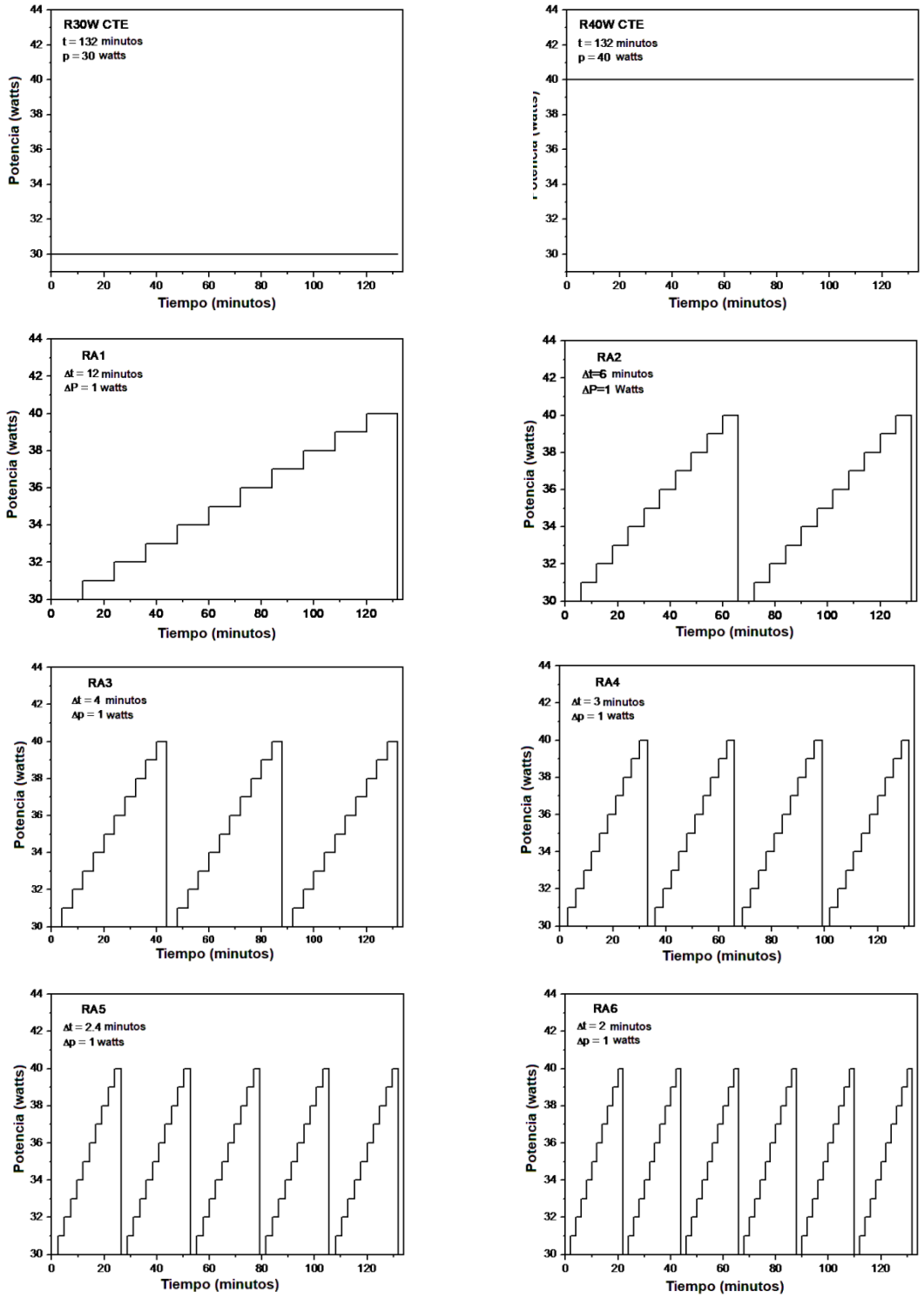


Figura 2.5 Gráficas de Rampas Ascendentes (RA)

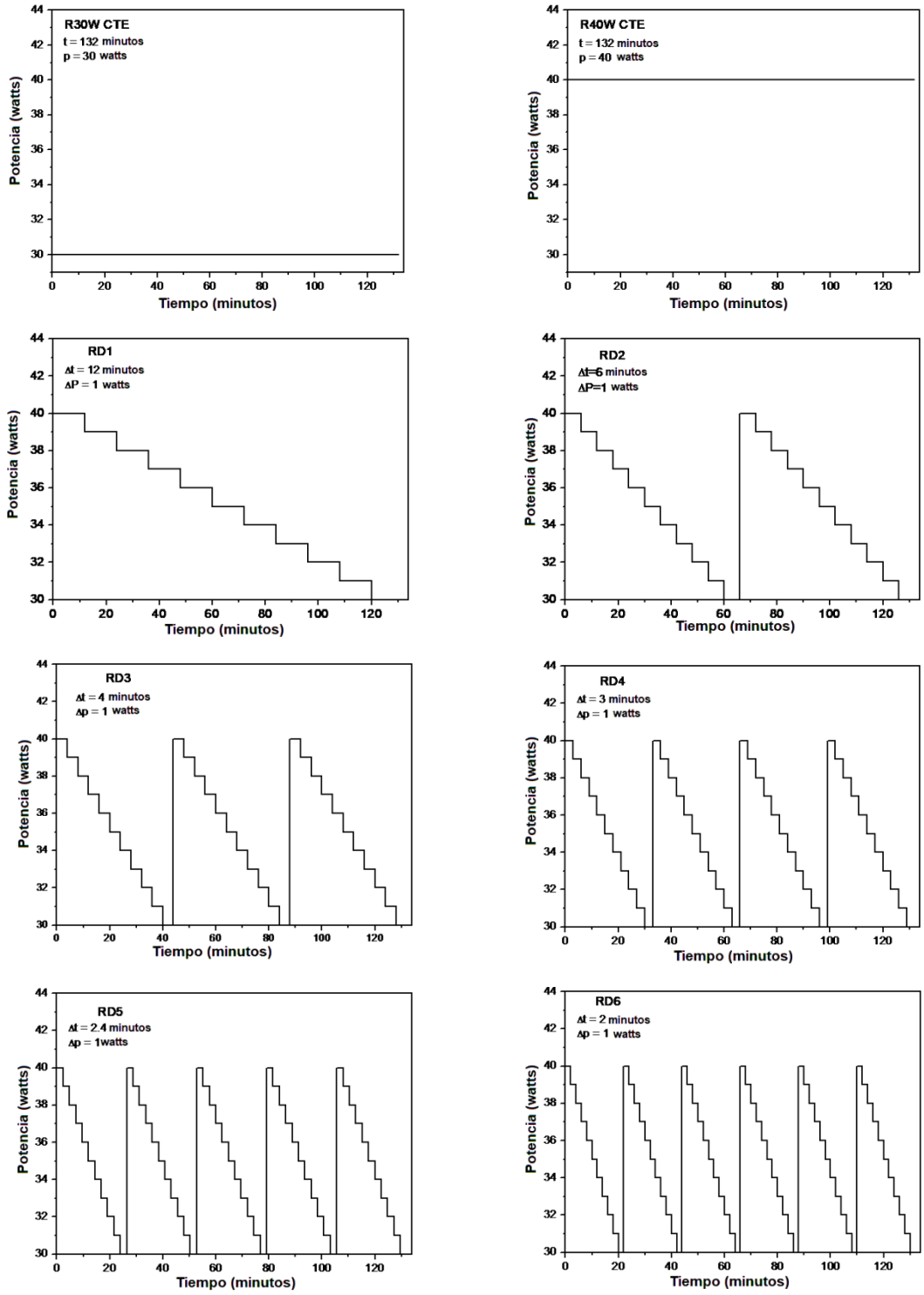


Figura 2.6 Gráficas de Rampas Descendentes (RD)

2.3 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Esta sección describe las técnicas empleadas para caracterizar y estudiar las películas de CdTe, también nos permite saber las condiciones empleadas para la medición en cada caso. Dentro de este capítulo se puede ver de igual manera las ecuaciones usadas para obtener parámetros físicos del material a partir de los resultados de las mediciones como lo son: tamaño de cristal, gap de energía rugosidad, por mencionar algunos.

Las técnicas empleadas para la caracterización son las siguientes: difracción de rayos X (XRD) usada para el análisis estructural, espectrofotometría UV-Vis con la que se llevo a cabo la caracterización óptica, espectroscopia Raman con la que se llevo a cabo la caracterización composicional y estructural de las películas, AFM (Microscopia de Fuerza Atómica) y SEM (Microscopia Electrónica de Barrido) con las que se completo el análisis morfológico superficial de forma detallada.

2.3.1 ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS.

La espectroscopia óptica es muy empleada para caracteriza los materiales de forma cualitativa o cuantitativamente, trabajando por lo regular en la región visible del espectro electromagnético. Ahora bien, para este tipo de mediciones se usa un espectrofotómetro como el mostrado en la **Figura 2.7.**

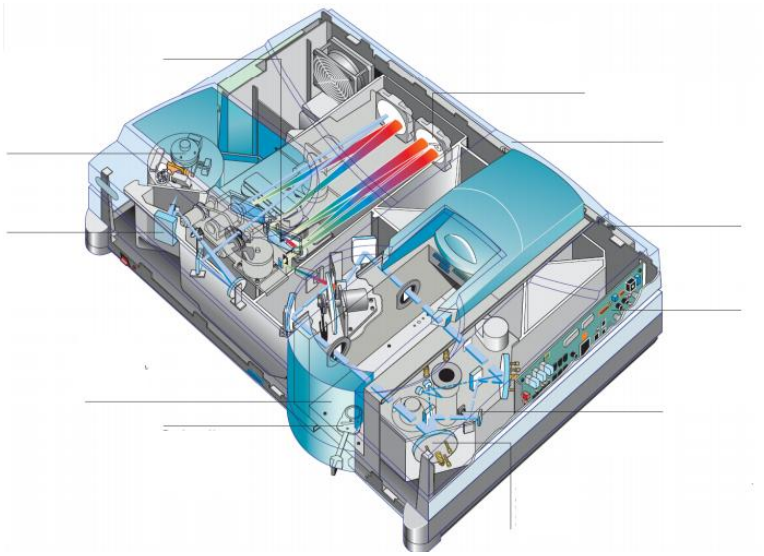


Figura 2.7 Esquema del espectrofotómetro Uv-Vis NIR Cary 5000 [10].

El espectrofotómetro funciona a través de la medición de la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra (I), para después compararla con la intensidad de la luz antes de pasar por la muestra (I_0), para relacionar las dos intensidades se hace mediante la transmitancia (T) que es la relación de I/I_0 y como se puede deducir esta estará expresada como un valor porcentual. También se puede medir la absorbancia de forma indirecta a través de la transmitancia quedando la expresión siguiente:

$$A = -\log(\%T). \tag{1}$$

Para las mediciones de espectrofotometría se utilizo el espectrofotómetro UV-Vis-NIR modelo fijando el rango de medición de las longitudes de onda entre 500 y 2500 nm.

Con los datos obtenidos mediante la medición antes mencionada se puede obtener el band gap de energía del material de forma indirecta utilizando la ecuación de TAUC [11].

$$\alpha h\vartheta = C_1(h\vartheta - E_g)^{1/2} \tag{2}$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $h\vartheta$ es la energía del fotón y C_1 es una constante que depende del material. Mediante la gráfica de $(\alpha h\vartheta)^{1/2}\ vs\ h\vartheta$ es posible extrapolar la parte lineal hasta intersectarla con el eje de las abscisas, con lo cual se puede obtener un valor de energía correspondiente al band gap del material analizado.
Las mediciones se realizaron en el equipo UV-VIS NIR Carry 5000 en el intervalo de longitudes de onda de 300 a 2500nm con un paso de 0.5nm dentro del laboratorio central en el Instituto de Física Luis Rivera Terrazas, perteneciente a la BUAP.

Figura 2.8 imagen del UV-VIS NIR perteneciente al IFUAP.

2.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

La difracción de rayos X es una técnica empleada para caracterizar la estructura del material, esto se debe a que los rayos X tienen longitudes de onda del orden de Å, por lo cual se puede deducir que se trata de una radiación altamente energética. En su espectro los rayos X se diferencian entre dos zonas, que son los rayos X fuertes y débiles, esto depende de la longitud de onda de los mismos. Los rayos X fuertes tienen longitudes de onda de entre 1 a 0.01 Å, mientras que los rayos X débiles van de 10 a 100 Å [12]. Gracias a que las distancias interatómicas de los sólidos son del orden de Å, se emplean este tipo de radicaciones para poder analizar mediante la difracción de estas ondas los sólidos cristalinos **Figura 2.9.**

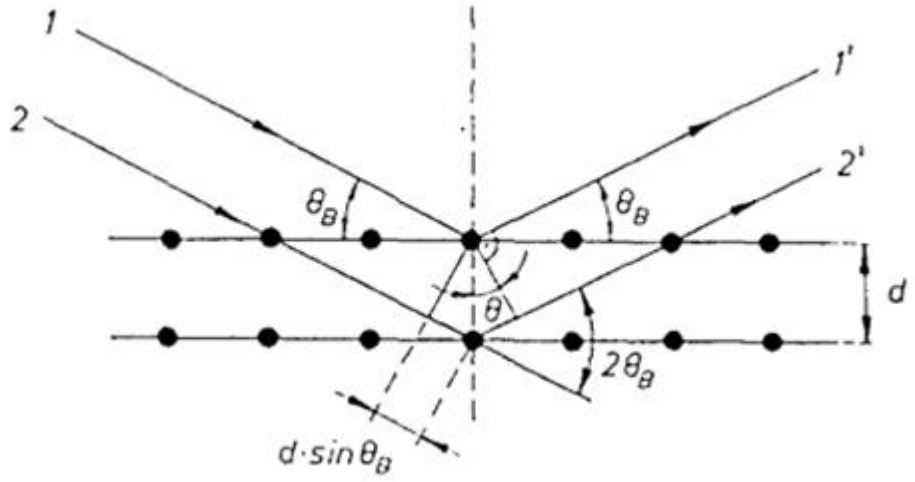


Figura 2.9 Camino óptico de los rayos X en un material cristalino [12].

Como se puede ver en la Figura anterior los rayos x nos sirven para penetrar en el material a través del espacio interatómico donde la radiación dependiendo de la energía recorrerá algunas micras antes de colisionar con un átomo para así difractarse en una dirección, la cual estará determinada por la periodicidad de los planos atómicos del sólido, con lo que se pueden conocer los planos cristalinos en consecuencia la estructura del material.

Al incidir un haz de rayos X de longitud de onda λ y con un ángulo θ sobre la superficie de un mono-cristal, como se muestra en la **Figura 2.9**, este se difractara con un ángulo θ, al considerar una reflexión especular en los rayos debida a los planos atómicos paralelos, tenemos que, los rayos que son difractados en la segunda fila de átomos viajan una distancia mayor que los de la

superficie debido a que las filas de átomos están separadas por una distancia interplanar d. Por lo que el camino óptico recorrido por el haz que es difractado en el primer plano será mayor al del segundo plano, y tomando en cuenta la diferencia de distancias en el camino conductivo vemos que la longitud de onda para una interferencia constructiva seria ver cuántas veces cabe λ en el camino óptico de los planos subyacentes el cual está dado por un numero entero n; con lo que se logra deducir la condición de Bragg [1] que sería la siguiente.

$$\delta = n\lambda = 2dsen\theta \tag{3}$$

Donde θ es el ángulo de bragg, n el orden de difracción, que indica cuantas veces cabe λ en la diferencia de camino óptico de dos planos sucesivos y λ es la longitud de onda.

De esta manera es que la difracción de rayos x nos permite obtener información de la estructura cristalina del material. Por lo que la forma de implementar esta técnica es que se nos permite determinar la estructura cristalina, los parámetros de red, la distribución atómica la celda unitaria, la orientación, el tamaño de grano y el espesor del material.

Tomando los resultados de difracción de rayos X, podemos calcular el tamaño del cristal gracias a la ecuación de Debye – Scherrer[12]:

$$\beta = \frac{k\lambda}{FWHM\cos\,\theta} \tag{3}$$

En donde β es el tamaño del cristal, k=0.9 y es el factor de llenado del cristal, FWHM (Full Width Half Maximum) es la anchura a media altura, λ es la longitud de onda de la radiacion utilizada y θ es la posición del pico de difracción en radianes.

Figura 2.10 Difractómetro de Rayos-x Bruker D8 Advance ICUAP

2.3.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM-KPFM).

Esta técnica nos permite saber la topografía superficial de la muestra mediante imágenes de alta resolución a través de la deflexión de un dispositivo llamado cantiléver que tiene una punta en un extremo en posición vertical, esta también es llamada sonda; la sonda es quien interactúa con la superficie del material ya sea en forma de contacto o la otra seria intermitente como lo muestra la **Figura 2.11** es controlada por un tubo piezoeléctrico.

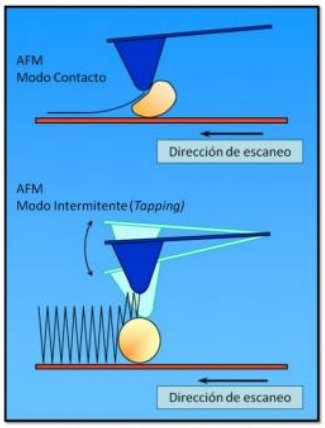


Figura 2.11 La configuración tip en modos contacto e intermitente o no contacto [13].

El tubo sufre deflexiones debido a la interacción de la punta o sonda con la superficie del material, de tal manera que un laser en un extremo es enviado y un sensor de fotodiodos registra los cambios en la posición del cantiléver debido a la reflexión del laser, en la **Figura 2.12** se puede observar el funcionamiento del cantiléver en un AFM.

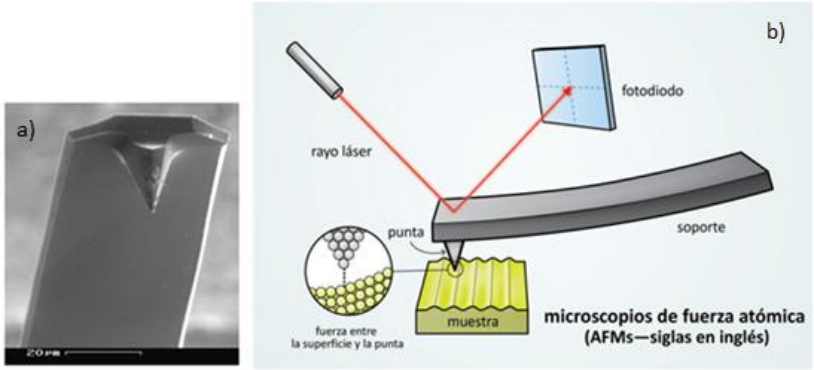


Figura 2.12 a) Punta de un AFM [14], b) Esquema de operación de un AFM [15]

En general el modo de no contacto es el más empleado, aun cuando presenta ciertas dificultades debido a que al poner a vibrar el cantiléver junto con la punta, a su frecuencia de resonancia y al pasar esta sobre la región a analizar puede haber un contacto de la punta con la muestra lo que ocasionaría un daño a la sonda, por lo que esta técnica es la mejor para hacer un análisis superficial de la muestra pues al oscilar la punta en su frecuencia de resonancia, la fuerza de interacción punta-muestra genera un cambio en la amplitud y la frecuencia, a la que oscila la punta del cantiléver.

Tomando lo anterior podemos ver que al interactuar con una fuerza de atracción entre la punta y la muestra esto provoca una disminución en la frecuencia mientras que por el contrario cuando se genera una fuerza repulsiva esto generaría un incremento en la frecuencia. Estas variaciones que presenta la sonda se pueden representar en imágenes de altura debidas al cambio de amplitud, fase o frecuencia. Por lo general las imágenes de altura e interacción son tomadas al mismo tiempo, dando como resultado que las imágenes de topografía son mejor representadas por altura, mientras que las de nano estructuras y el análisis de rugosidad es mejor detectado por medio del cambio en la amplitud y la fase de la sonda.

A partir de las mediciones y gracias al software Gwyddion pudimos determinar la rugosidad RMS de las películas. La cuál es el promedio de las desviaciones cuadráticas de la altura media y se expresa de la siguiente manera:

$$RMS = \sqrt{\frac{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 + \cdots + h_n^2}{n}}$$

Donde h_i es la diferencia de alturas respecto a la altura media y n es el número de muestras utilizadas e “i” corre desde 1 hasta n.

Los valores de rugosidad RMS son de gran importancia debido a que de esta misma dependerá la eficiencia de la celda, y esto es porque muchas veces si tenemos superficies muy lisas podemos perder absorción de energía solar debido a la reflexión.

Para estas mediciones se empleo el equipo de AFM modelo The Dimension Edge™ Atomic Force Microscope el cual se encuentra en el Instituto de Física Ing. Luis Rivera Terrazas de la BUAP y de a cuerdo a las especificaciones del fabricante[20] puede tomar imágenes en los ejes axiales X, Y con una resolución de 20nm; las mediciones se hicieron a temperatura ambiente con una frecuencia de sesgo de 20KHz, una amplitud de voltaje de sesgo de 7v en corriente alterna, una fase cerrada de 90° y una aproximación de 2µm para el barrido en las películas a 5.5mtorrs y para las películas a 10mtorrs el barrido se hizo a 2µm y 12µm.

Figura 2.13 Microscopio de Fuerza Atómica KPFM del IFUAP

2.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es utilizada en el estudio de la morfología de los materiales debido a su alta resolución la cual es mayor que la de un microscopio óptico. El microscopio SEM utiliza un haz de electrones los cuales se generan mediante una fuente de tungsteno o de hexaboruro de lantano (LaB_6) [16].

El haz de electrones es dirigido hacia la muestra pasando por lentes magnéticas las cuales confinan y focalizan este haz por medio de un campo electromagnético logrando al final que este impacte con la muestra tal y como si fuera un haz de fotones en un microscopio óptico, sin embargo, la diferencia entre el microscopio óptico y el electrónico es que al impactar el haz de electrones estos producen electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y emisión de rayos X.

El sistema de microscopía electrónica de barrido (SEM) es muy útil por su gran profundidad de campo, dando la posibilidad de tener una buena calidad en el enfoque sobre la muestra lo que al final proporciona como resultado imágenes de alta resolución. En el SEM se aceleran los electrones mediante un campo eléctrico por lo que se necesita de un buen vacio para reducir la interacción de los electrones con otras partículas o elementos más allá de la muestra que deseamos estudiar. Los electrones viajan desde la fuente hacia la muestra en la columna del microscopio acelerándose gracias a la diferencia de potencial inducido que está entre 1kV y 30kV. Para poder tener una idea más clara podemos ver la **Figura 2.14** donde se muestra de forma general el funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

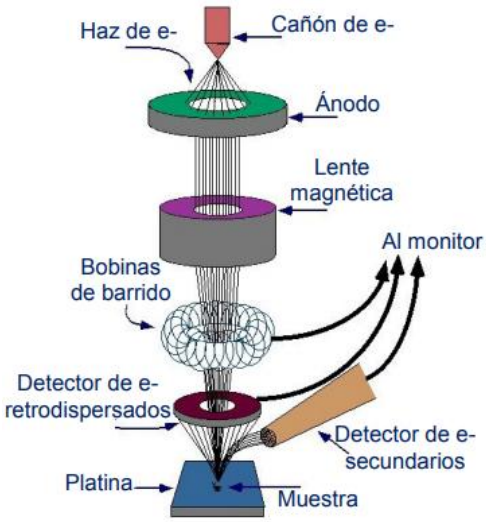


Figura 2.14 esquema de un microscopio SEM [17].

Los equipos usados para este tipo de microscopia son muy variados y eso es porque depende del tipo de sensores que nos permiten diferentes caracterizaciones, sin embargo, por lo regular los equipos detectan electrones secundarios; que son los electrones de donde obtenemos las imágenes superficiales de las muestras. Como se mencionó antes, dependiendo de los detectores se pueden obtener diferentes caracterizaciones como la de rayos X que nos da información composicional de la muestra cerca de las regiones superficiales de esta misma como lo mostramos en la **Figura 2.15** donde se presenta el volumen de interacción del haz de electrones.

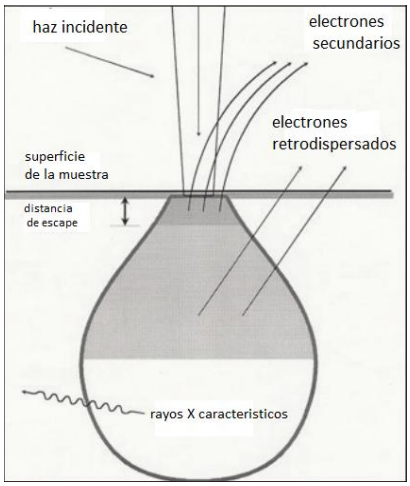


Figura 2.15 Esquema de un volumen de interacción en un microscopio SEM [18].

Para poder realizar las mediciones en la microscopía electrónica de barrido se necesita que la película de la muestra sea conductiva por lo que es necesario en algunos materiales recubrirlos de una capa delgada de carbón conductivo o algún metal por lo regular plata u oro, la resolución está entre 4 y 20 nm dependiendo del microscopio y sus accesorios.

2.3.5 PERFILOMETRÍA.

La perfilometría es una técnica de contacto que nos permite analizar en dos dimensiones, y está basada en una punta de diamante sobre una barra de acero la cual desplaza verticalmente el estilete mientras se realiza el barrido de la muestra a una fuerza constante. Esta técnica es empleada por lo general para medir los espesores de películas gracias a la resolución de su desplazamiento vertical, el cual puede llegar a medir hasta 10Å dependiendo de la punta y el equipo empleado. Existen diferentes puntas con diámetros y formas diferentes algunos de sus radios pueden ir de lo 50nm a los 25µm, con alta resolución para medir escalones o zanjas, estrechas o en su caso amplias en las muestras.

Las mediciones de perfilometría se hicieron en el laboratorio central del IFUAP en la BUAP con el equipo Veeco Dektak 150, como el que se muestra en la Figura 2.16.

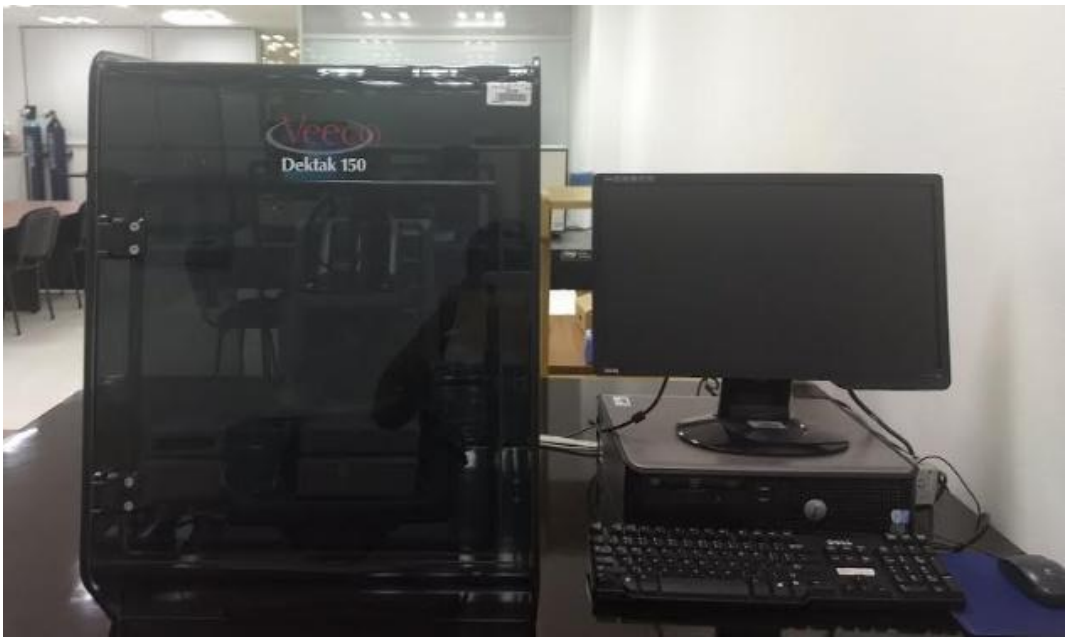


Figura 2.16 Equipo de perfilometria Veeco Dektak 150 del IFUAP.

2.3.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Para entender esta microscopia primero hay que considerar; que esta se debe a la interacción de un haz de radiación electromagnética con un sistema cuyas características se quieren determinar. En general esto se debe a que cuando el haz sale del sistema puede ser diferente al entrante debido al efecto de estas interacciones.

Dentro de la espectroscopia de absorción infrarroja intervienen transiciones electrónicas del sistema en estudio, que es, cuando un sistema recibe energía de la luz incidente excitándose hasta alcanzar un nivel electrónico de mayor energía.

La espectroscopia Raman se basa en el principio de dispersión de la luz que es la desviación de la luz de la dirección de incidencia original. La interacción del haz incidente con los electrones del sistema da lugar a la dispersión de la luz incidente; esta dispersión puede ser de dos diferentes formas, que son la elástica e inelástica como se muestra en la **Figura 2.17**:

1. Dispersión elástica. Esta dispersión tiene como característica la misma frecuencia que la luz incidente y es conocida como dispersión Rayleigh [19].
2. Dispersión inelástica. En esta dispersión se tienen dos efectos uno cuando la luz saliente del material tiene mayor energía o menor energía que la luz incidente, a este fenómeno se le conoce como dispersión Raman [19]. Sin embargo dentro de esta como lo mencionamos hay dos efectos que son los siguientes :
   - Cuando la luz sale de la interacción con el sistema con menor energía que la luz incidente es conocida como dispersión Raman Stokes [20].
   - Cuando la luz que sale del sistema después de la interacción y tiene mayor energía que la del haz de luz incidido se conoce como dispersión Raman anti-Stokes [20].

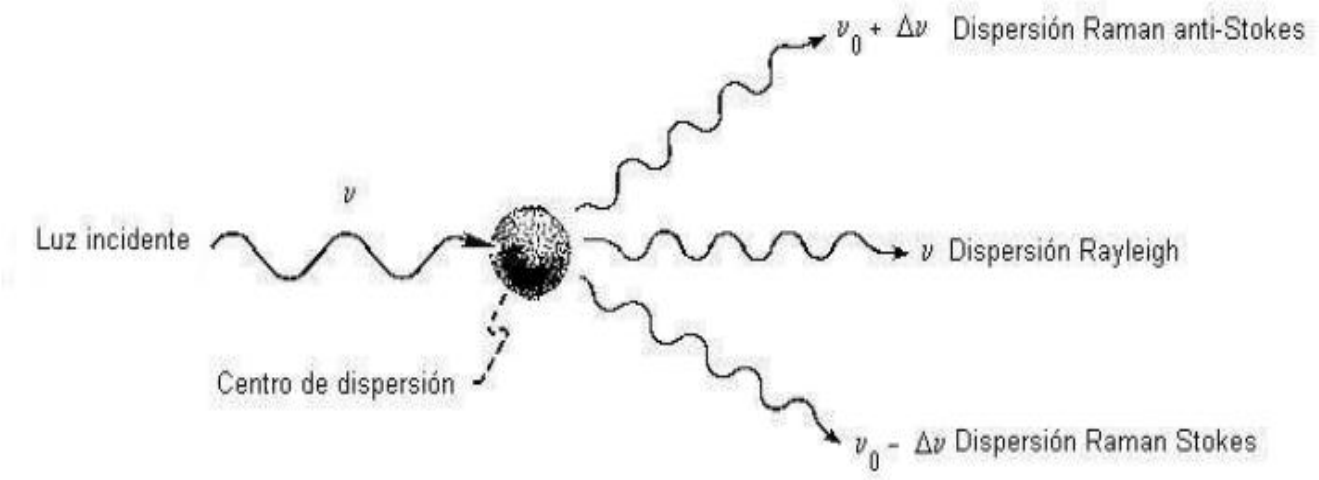


Figura 2.17 Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada [20].

Debido a que en la dispersión Raman la luz incidente no es suficiente para excitar los electrones provocando que estos pasen de un nivel electrónico a otro de mayor energía, si es lo suficiente para cambiar el estado vibracional de la molécula como se muestra en la siguiente **Figura 2.18**.

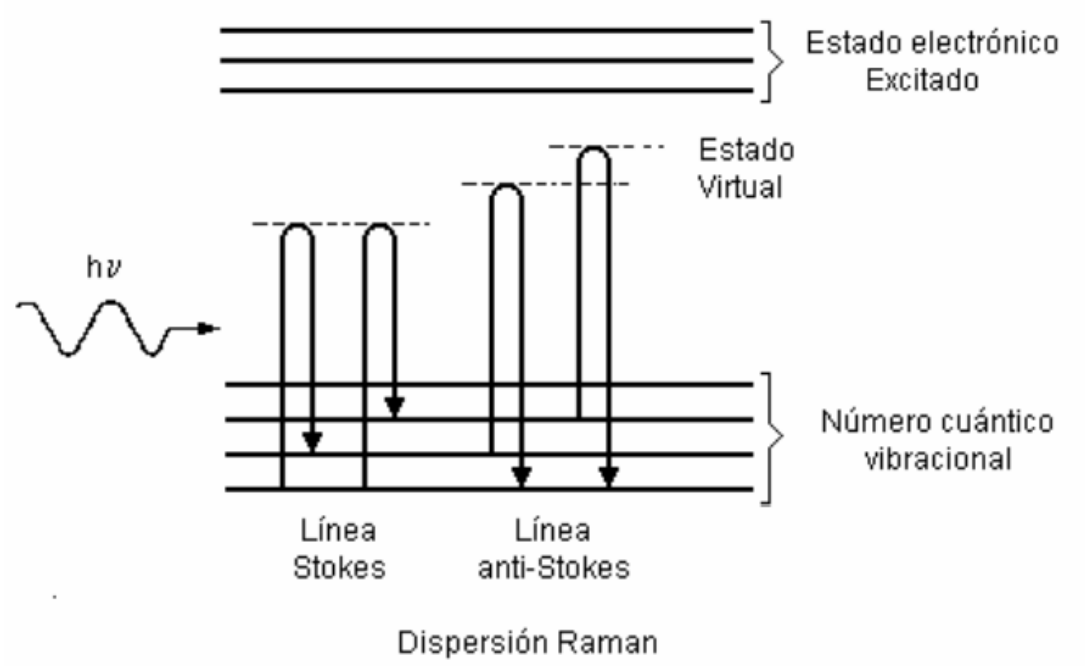


Figura 2.18 Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman [20].

Por lo que para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en el momento dipolar o un cambio en la polarizabilidad molecular y es lo que provoca el cambio en la vibración de la molécula del material como se muestra en la **Figura 2.19**.

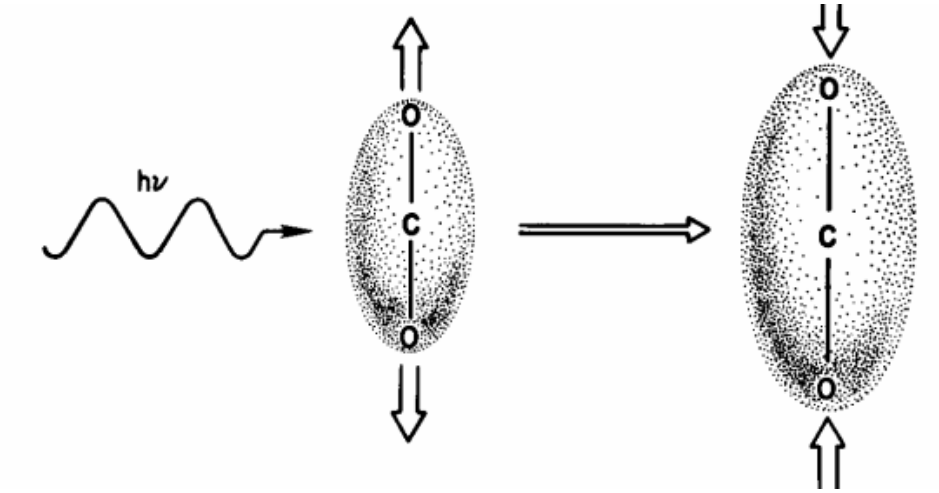


Figura 2.19 Ejemplo de cambio en la polarizabilidad [20].

Para esta medición se usó el equipo Horiba Jobin Yvon Raman Spectrometer Labram HR como el que se muestra en la **Figura 2.20** que se encuentra en el laboratorio central del IFUAP en la BUAP. Las mediciones se hicieron en un intervalo de 100 a 400 cm^{-1}

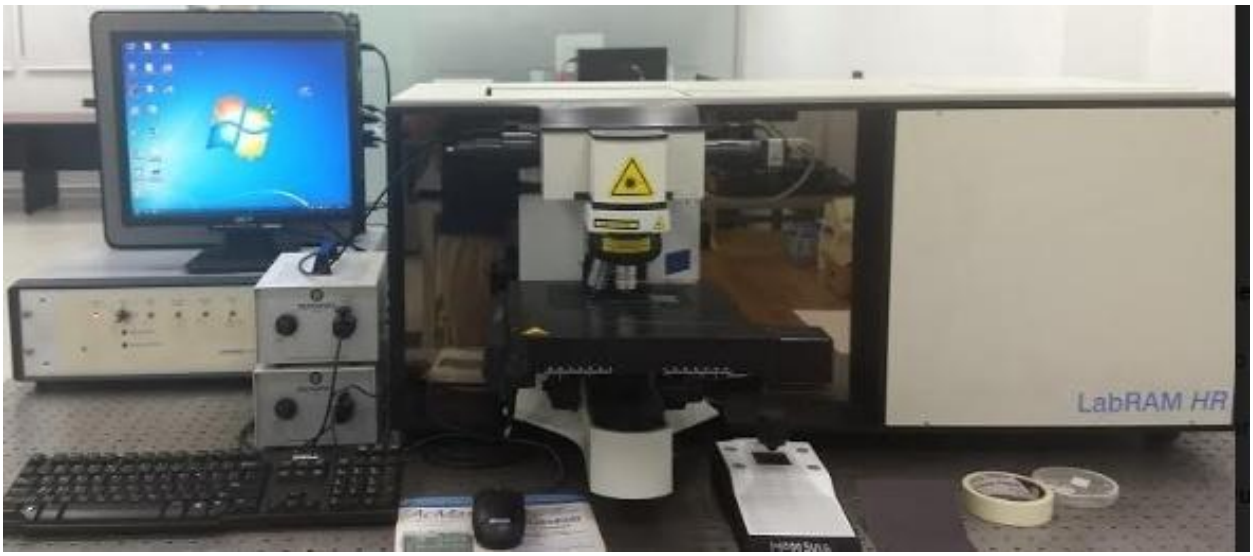


Figura 2.20 imagen de Microscopio Raman en el IFUAP.

Referencias:

[1]Camacho. E. & Rosendo. E.(2014). *Caracterización de películas policristalinas de CdTe, obtenidas por erosión catódica para su aplicación en celdas solare*s (Tesis doctoral). BUAP, Puebla, Puebla.

[2] Mahan, J. E. (2000). *Physical vapor deposition of thin films*. New York: Wiley.

[3] Bhagyaraj, S. M. (2018). *Synthesis of inorganic nanomaterials: Advanced and key technologies*. Duxford: Woodhead publishing.59-88.

[4] Ohring, M. (2001). *Materials Science of Thin Films Deposition and Structure*. Academic Pr.

[5] Waits, R. K. (1978). Planar magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology,15*(2), 179-187. doi:10.1116/1.569451

[6] Alami, J. (2005). *Plasma characterization & thin film growth and analysis in highly ionized magnetron sputtering*. Linköping: Dept. of Physics and Measurement Technology, Univ.

[7] Kurt J. Lesker Company. (n.d.). Retrieved June 12, 2020, from https://www.lesker.com/newweb/deposition_sources/torus_sputtercathodes_circularhv.cfm

[8] Kurt J. Lesker Company. (n.d.). Retrieved June 12, 2020, from https://www.lesker.com/newweb/process_instruments/processequipment_powersupplies_rf.cfm

[9] Kurt J. Lesker Company. (n.d.). Retrieved June 12, 2020, from https://www.lesker.com/newweb/deposition_sources/torus_sputtercathodes_circularhv.cfm

[10] Agilent Cary 4000/5000/6000i Series UV-Vis-NIR - HPST. (n.d.). Retrieved June 12, 2020, from http://hpst.cz/sites/default/files/uploaded_files/cary_4000_5000_6000i_specifikace.pdf

[11] Tauc, J. (1974). *Amorphous and liquid semiconductors*. London: Plenum Press. 178.

[12] Suryanarayana, C., & Norton, M. G. (1998). *X-Ray Diffraction a Practical Approach*. New York: Plenum Press.50-52.

[13]Scientific Image - Atomic Force Microscope Illustration. (n.d.). Retrieved June 12, 2020, from https://www.nisenet.org/catalog/scientific-image-atomic-force-microscope-illustration

[14] File:AFM (used) cantilever in Scanning Electron Microscope, magnification 1000x.GIF licensed with Cc-by-sa-3.0, GFDL

[15]Andrade Arvizu, Jacob. (2016). *Síntesis y caracterización de películas delgadas de SnS depositadas por las técnicas CSVT y rocío químico neumático: estudio comparativo*. 10.13140/RG.2.2.12703.36004.

[16] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., Michael, J. R. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition* Boston, MA: Springer US.

[17] Alicante, U., & Servicios Técnicos de Investigación. (n.d.). Unidad de rayos X de monocristal y espectroscopías vibracional y óptica Servicios Técnicos de Investigación. Retrieved June 12, 2020, from https://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/sem-sesion-12-de-noviembre.pdf

[18]Albanay, Youssef. (2015). *Theoretical and Practical Study of Deforming of Si3N4 Nanopores Under Electron and Carbon-12 Ion beam*. DOI:10.13140/RG.2.1.5081.4964.

[19] Carey, P. R., & Raman. (1982). *Biochemical applications of Raman and resonance Raman spectroscopies*. New York: Acad. Pr.

[20]McCreery, R. L. (2000). *Raman spectroscopy for chemical analysis*. New York: Wiley-Interscience.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZACION DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdTe EN RAMPAS DE POTENCIA.

3.1 ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN EN FUNCION DE LA POTENCIA.

La potencia de depósito tiene un papel crucial en el depósito de películas delgadas mediante la técnica de erosión catódica, esto debido a la relación tan grande que existe entre la razón de depósito y la movilidad de las partículas que llegan al sustrato. Debido a que la potencia es la aplicada para la incidencia del potencial entre el ánodo y el cátodo y por consecuencia se forma un campo eléctrico el cual se encarga de acelerar las partículas; también este puede incrementarse, lo que provocaría un incremento en la energía cinética de las partículas dentro del mismo aumentando la movilidad de las partículas y por consecuencia una mayor compactación de las películas.

Las rampas de potencia que se utilizaron están dadas por la variación de la potencia en intervalos de tiempo bien definidos, esta variación esta en el intervalo de 30W - 40W, con incrementos de 1W en intervalos de tiempo de 12 minutos, 6 minutos, 4 minutos, 3 minutos, 2.4 minutos Y 2 minutos De forma ascendente y descendente durante un lapso de 132 minutos de tiempo total de depósito. Tomando datos de referencia no se paso de los 45W debido a que con este valor obtenemos una densidad de potencia de 59.3W/in^2, que es muy cercano al valor máximo permitido por el proveedor para materiales frágiles y de baja conductividad térmica. También se tomo la potencia por debajo de 45W debido a que se pueden llegar a fundir los empaques del magnetrón provocando un daño mayor.

Para estudiar el efecto de las rampas de potencia sobre las películas delgadas de CdTe, se depositaron 4 grupos de 6 rampas a 10mT y 5.5mT y 4 películas con potencias constantes de 30W y 40 W todo manteniendo los parámetros de presión a 10mT y 5.5mT y temperatura de cámara.

3.1.1 Caracterización óptica

Para la caracterización óptica se hicieron mediciones de transmitancia, ya que con esta podemos calcular el valor de la banda prohibida del material o el índice de refracción, que son parámetros de interés dentro de este trabajo. En las figuras 3.1 y 3.2 se observan las curvas de transmitancia de CdTe depositadas en rampas ascendentes (RA) y descendentes (RD) con variaciones de potencia de 1W en diferentes intervalos de tiempo durante 132 minutos.

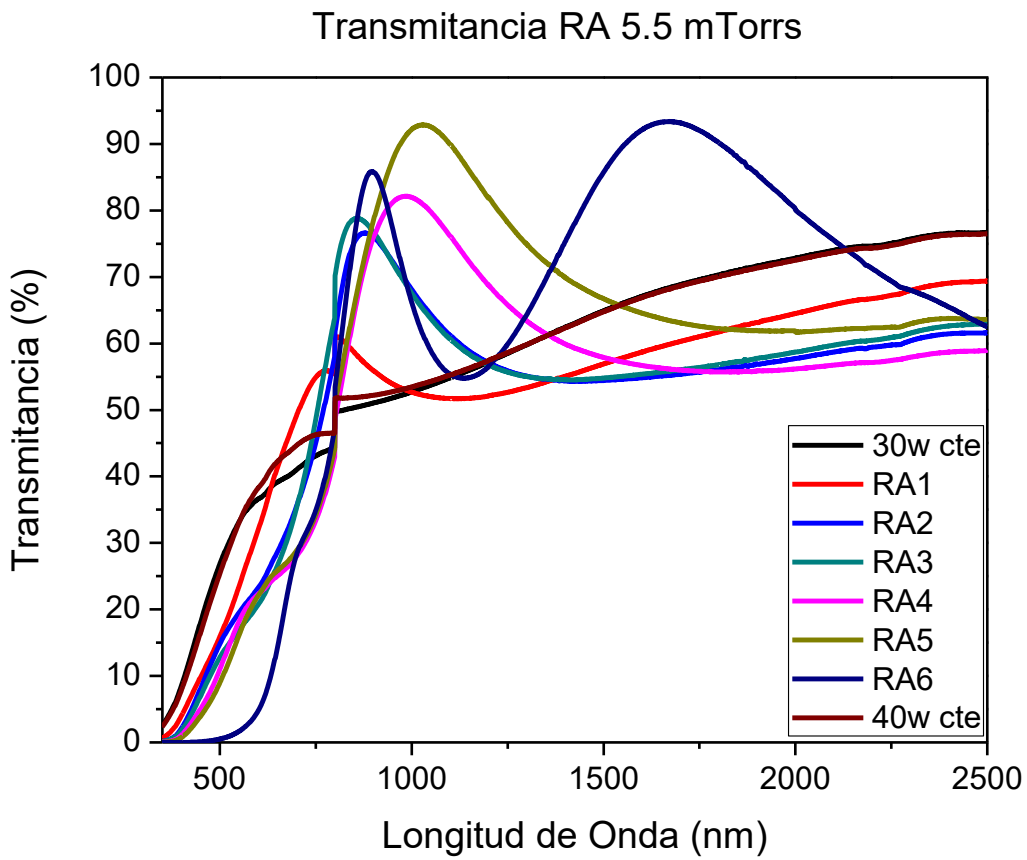


Figura 3.1 Espectro de transmitancia de CdTe depositado por Rampas Ascendentes (RA) a presión de 5.5mTorr.

Se puede observar en ambas Figuras 3.1 y 3.2 que en el rango de longitud de onda de 1500nm a 2500nm existen variaciones, el patrón de interferencia mostrado en las muestras puede ser debido a las múltiples reflexiones en el vidrio tal como se ha reportado previamente [1]. También podemos ver que los valores de la transmitancia en ambas Figuras 3.1 y 3.2 en el rango de 1200nm a 2500nm

son por arriba del 50% lo que nos indica que es un buen transmisor en la zona del infrarrojo.

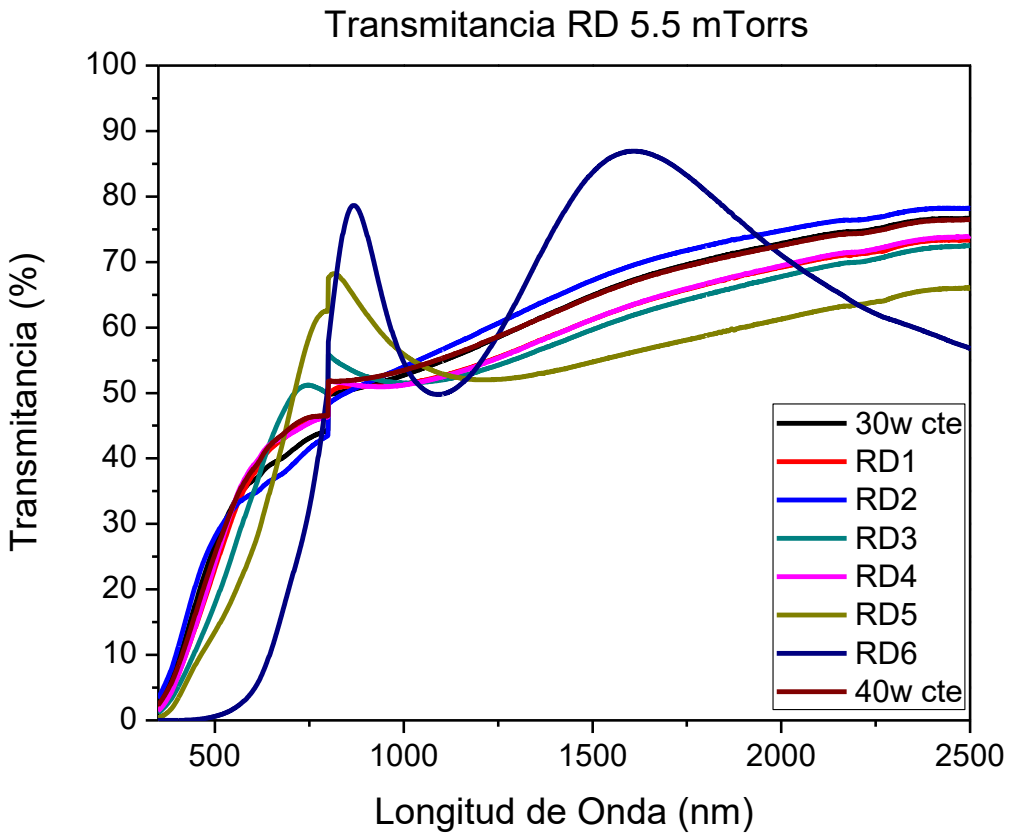


Figura 3.2 Espectro Ultra violeta Visible de CdTe depositado por Rampas Descendentes (RD) a presión de 5.5mTorr.

En las Figuras 3.2 y 3.1 hay una gran diferencia en los puntos de inflexión de las curvas características para cada muestra, observando la Figura 3.1 se puede notar que las graficas de las muestras correspondientes a RA1, RA2, RA3, RA4, RA5, RA6 tienen sus puntos de inflexión en el rango de longitudes de onda de 800nm a 1100nm a diferencia de las presentadas en la Figura 3.2, la cual tiene puntos de inflexión por debajo de los 800nm dejando solo las a RD5 y RD6 alrededor de los 840nm, donde se encuentra la energía de banda prohibida del CdTe[2].

En las Figuras 3.3 - 3.4 se presentan las graficas de los espectros de transmitancia para las muestras obtenidas a una presión de 10mTorrs, sin

embargo, estas graficas a diferencia de las presentadas en las Figuras 3.1 y 3.2 muestran un mayor número de oscilaciones.

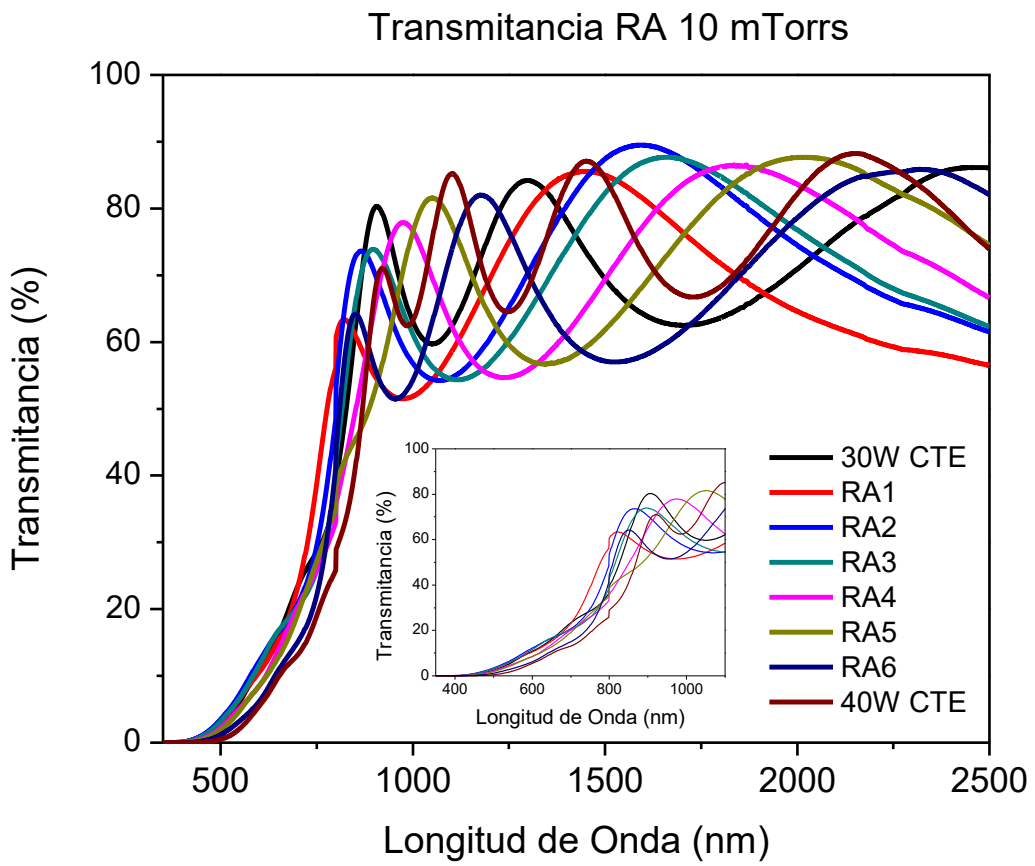


Figura 3.3 Espectro Ultra violeta Visible de CdTe depositado por Rampas Ascendentes (RA) a presión de 10mTorr.

Las oscilaciones que se presentan en las Figuras 3.3 y 3.4, en su mayoría son por interferencias constructivas o destructivas y estas son en respuesta a múltiples reflexiones internas como se ha estudiado en otros artículos y los cuales usan el método de Swanepoel [11] para el cálculo de algunas propiedades ópticas como lo son el coeficiente de absorción, el índice de reflexión, etc. Sin embargo, para nuestro estudio las que presentan un punto de inflexión donde comienzan a decrecer hacia el eje de las abscisas de las graficas son las de mayor interés pues se encuentran en el intervalo de longitudes de onda de 800nm - 1000nm [2], donde estos valores de longitud de onda son próximos a lo reportado de 840nm [2] para la energía de banda prohibida del material de 1.46 eV [3].

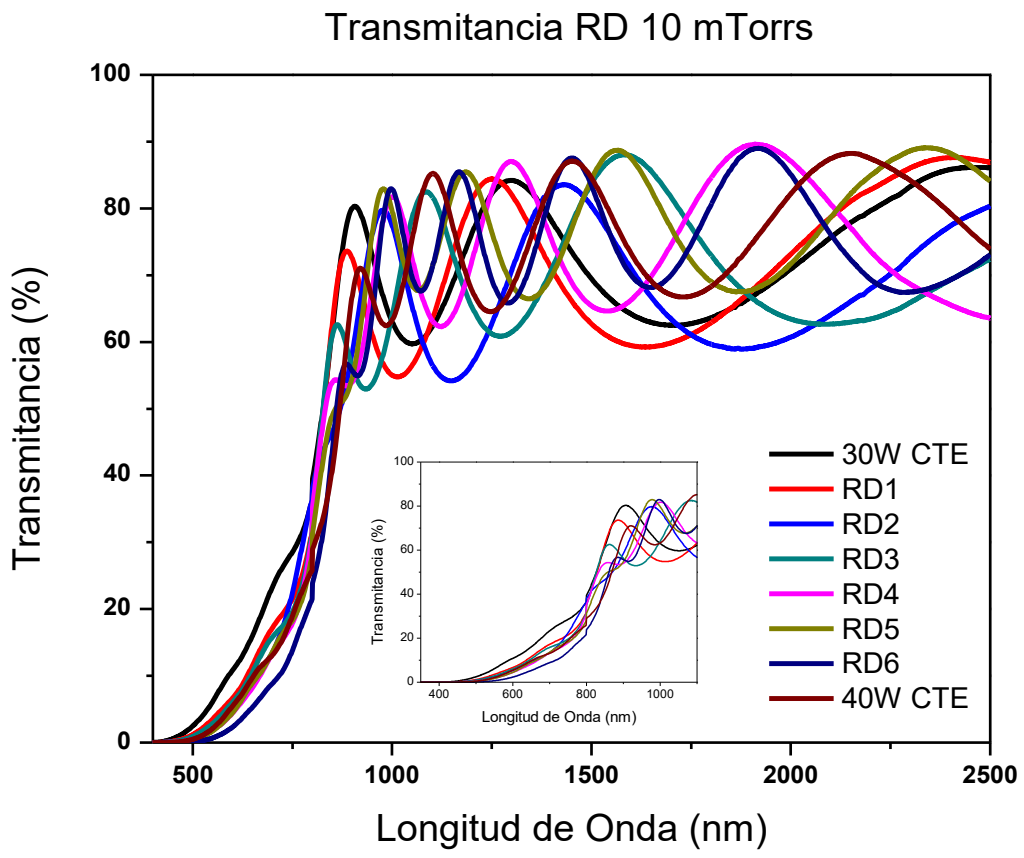


Figura 3.4 Espectro Ultra violeta Visible de CdTe depositado por Rampas Descendentes (RD) a presión de 10mTorr

3.1.2 Perfilometría

Después de conocer los intervalos de los puntos de inflexión para las curvas de las Figuras 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 se puede calcular la energía de banda prohibida para el material por medio de la ecuación de TAUC como se ha descrito en el capítulo 2; para esto es necesario conocer los valores del espesor para cada muestra. Por lo que se midieron los espesores de las muestras mediante perfilometría, estas mediciones se muestran en las graficas de la rampa utilizada contra espesor de la Figura 3.5 para las muestras a presiones de 5.5mTorrs y 10mTorrs.

El espesor de material nos permite entender de cierta manera como es que influye la potencia en el depósito de películas delgadas pues como se puede observar en la grafica de la Figura 3.5, al variar la potencia también hay una diferencia en los espesores de las películas depositadas, esto es debido a que la

interacción de las partículas con el medio es diferente por los intervalos de tiempo utilizados durante el proceso, también se debe a la presión utilizada para el depósito y el tipo de rampa empleada.

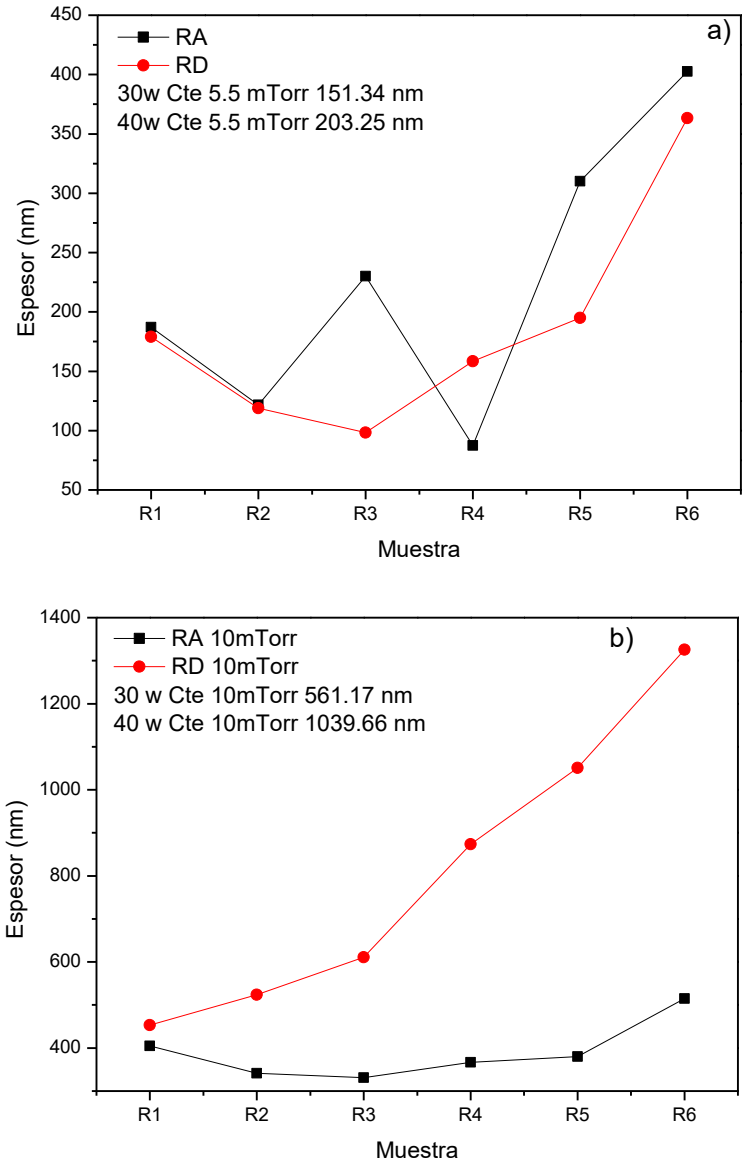


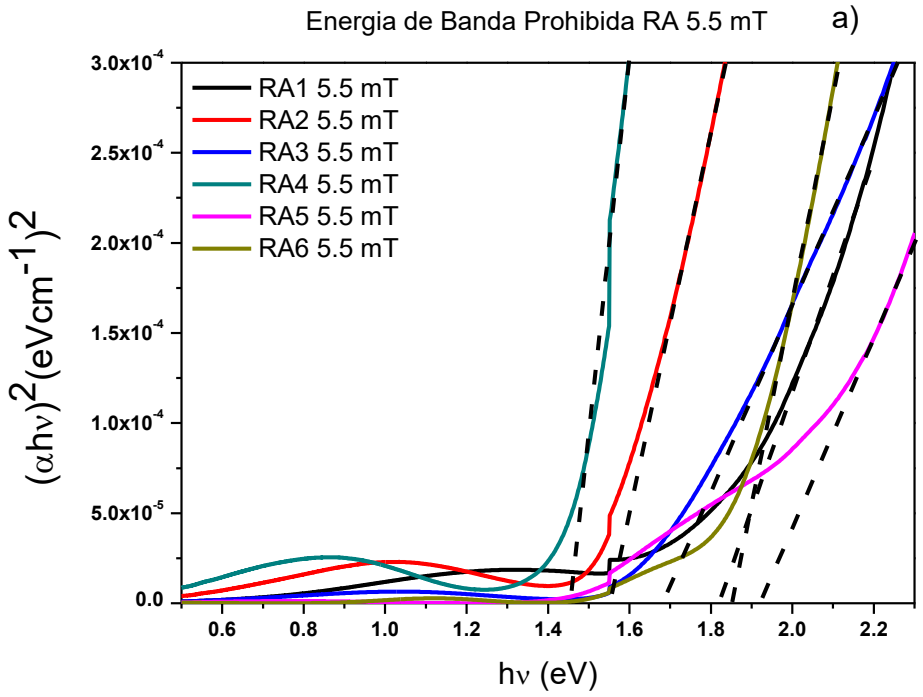
Figura 3.5 Gráfica de espesores a) para las muestras de RA y RD a 5.5mTorr, b) para las muestras de RA y RD a 10mTorr.

A partir de las mediciones de transmitancia y espesor se calculo el gap de energía de las películas de CdTe mediante la ecuación de TAUC.

$$\alpha h\vartheta = C_1(h\vartheta - E_g)^r$$

Donde α es el coeficiente de absorción lineal,$h\vartheta$ es la energía del fotón, C_1es la constante de proporcionalidad y E_g es la energía de gap. El parámetro *r* toma valores de 2 y ½ para materiales de transición indirecta y directa respectivamente.

En la Figuras 3.6 y 3.7 se pueden observar las graficas de $(\alpha h\vartheta)^2$vs hv de las muestras de CdTe depositadas a diferentes rampas de potencia. Al extrapolar la parte lineal de estas graficas podemos observar que para la grafica a) de la Figura 3.6 los valores están en los intervalos de energía de 1.4 eV – 1.9 eV donde las muestras RA4 y RA2 coinciden con los valores reportados por Khan et al. [4], mientras que para la grafica b) de la misma Figura podemos observar que el intervalo para las energías es de 1.75 eV – 2.1 eV quedando fuera de los valores reportados.



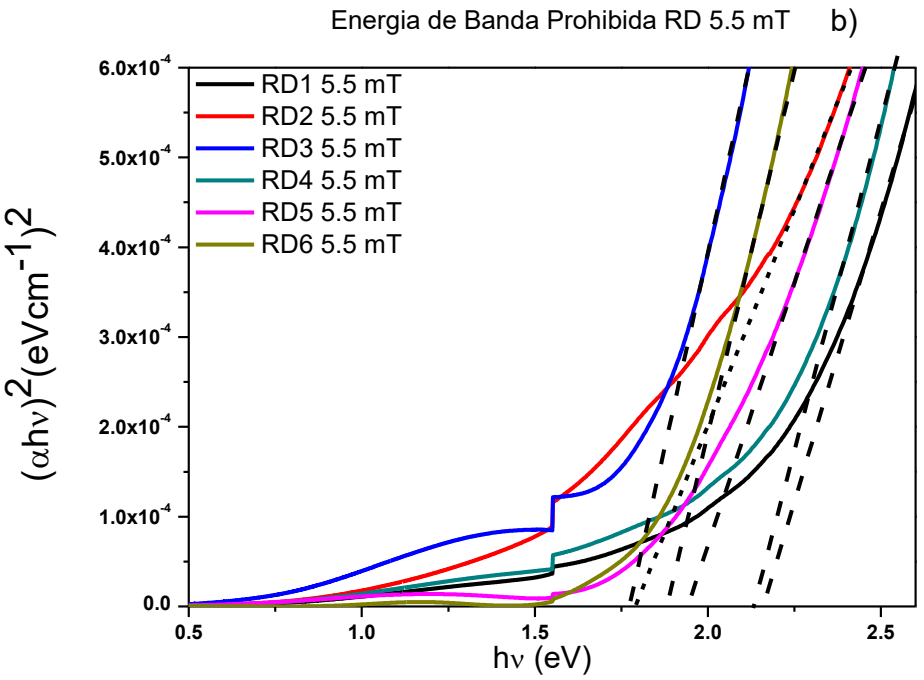


Figura 3.6 Cálculo de la energía de banda prohibida a) a partir de las curvas de absorbancia de CdTe para RA a 5.5mTorr, b) a partir de las curvas de absorbancia CdTe para RD a 5.5mTorr

Para la Figura 3.7 se presentan las gráficas de las muestras depositadas a la presión de 10mTorrs y de igual manera que en la **Figura 3.6**, al extrapolar la parte lineal de las curvas hasta el eje de la energía, se puede observar en las gráficas **a)** y **b)** de la **Figura 3.7**, que los valores se encuentran en un intervalo de energías de 1.45eV – 1.6 eV; sin embargo las muestras RA5 y RD2 están fuera de este orden de magnitud con un valor de 1.29eV para RA5 y 1.32eV para RD2 esto puede ser por diferentes factores como lo son las imperfecciones en el material depositado; ahora bien se puede notar que para la mayoría de las muestras a excepción de las mencionadas, los valores de energía de banda prohibida coinciden nuevamente con lo reportado por Khan; también, al aumentar la presión para el depósito de película mediante el procedimiento propuesto nos aproximamos cada vez más con el valor de energía de banda prohibida reportado para el material que se encuentra en el inérvalo de 1.5 eV - 1.46 eV[4] reportado por la literatura.

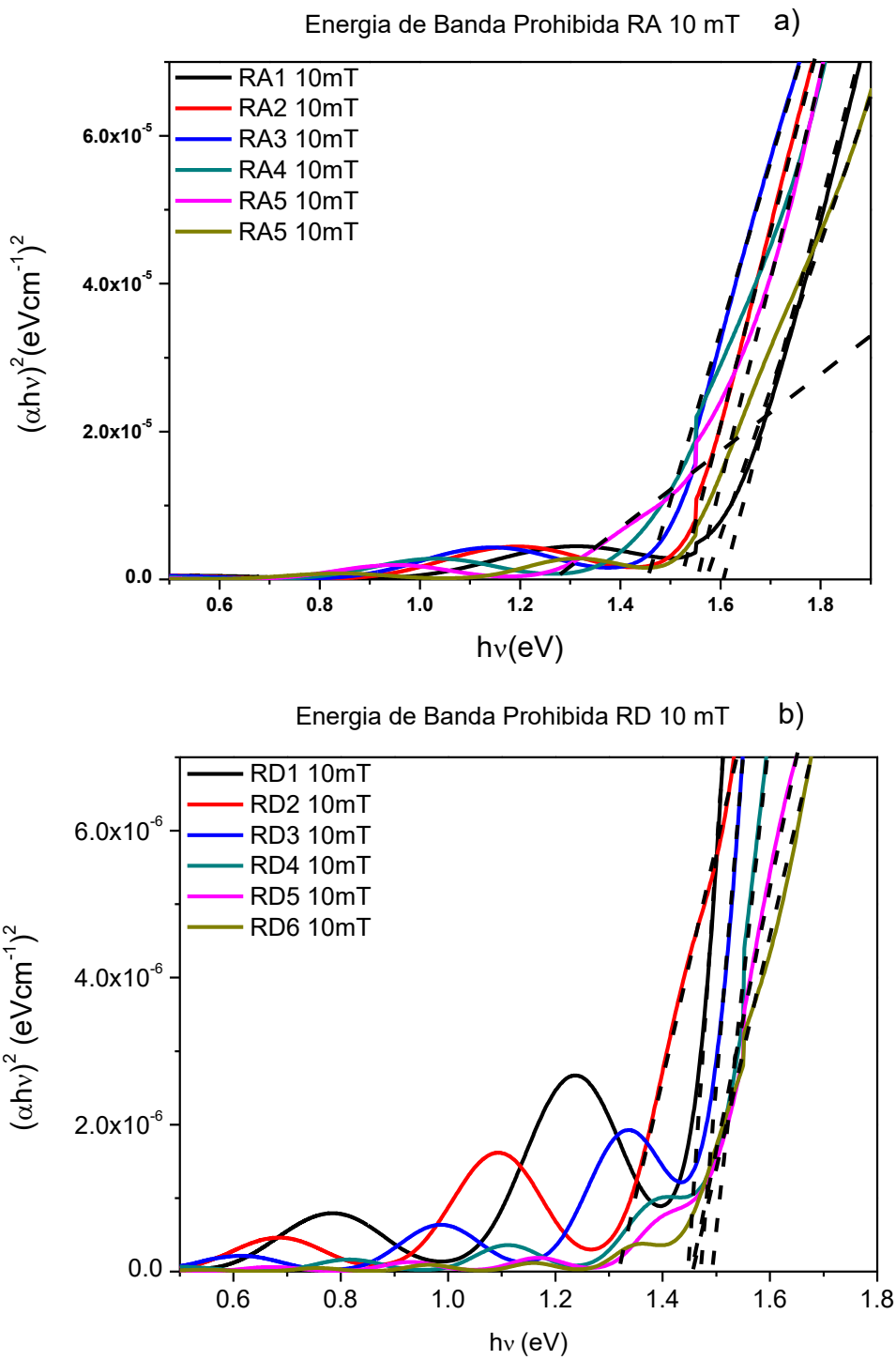


Figura 3.7 a) Cálculo del gap de energía a partir de las curvas de absorbancia de CdTe para RA a 10mTorr **b)** Cálculo del gap de energía a partir de las curvas de absorbancia CdTe para RD a 10mTorr

En la **Figura 3.8** se muestran las graficas de energía de banda prohibida para cada muestra, donde se puede observar que las muestras de RA4 a 5.5mTorrs, RD4 Y RA6 a 10mTorrs son de las más próximas a la energía de banda prohibida

reportada, mientras las demás están por debajo o por arriba de esta energía. Esto nos permite interpretar que las películas pueden tener muchos defectos en la red y en el caso de las energías para las Rampas Descendentes a una presión de 5.5mTorrs tienen valores mayores de energía de banda prohibida lo que es ocasionado por imperfecciones en la red cristalina.

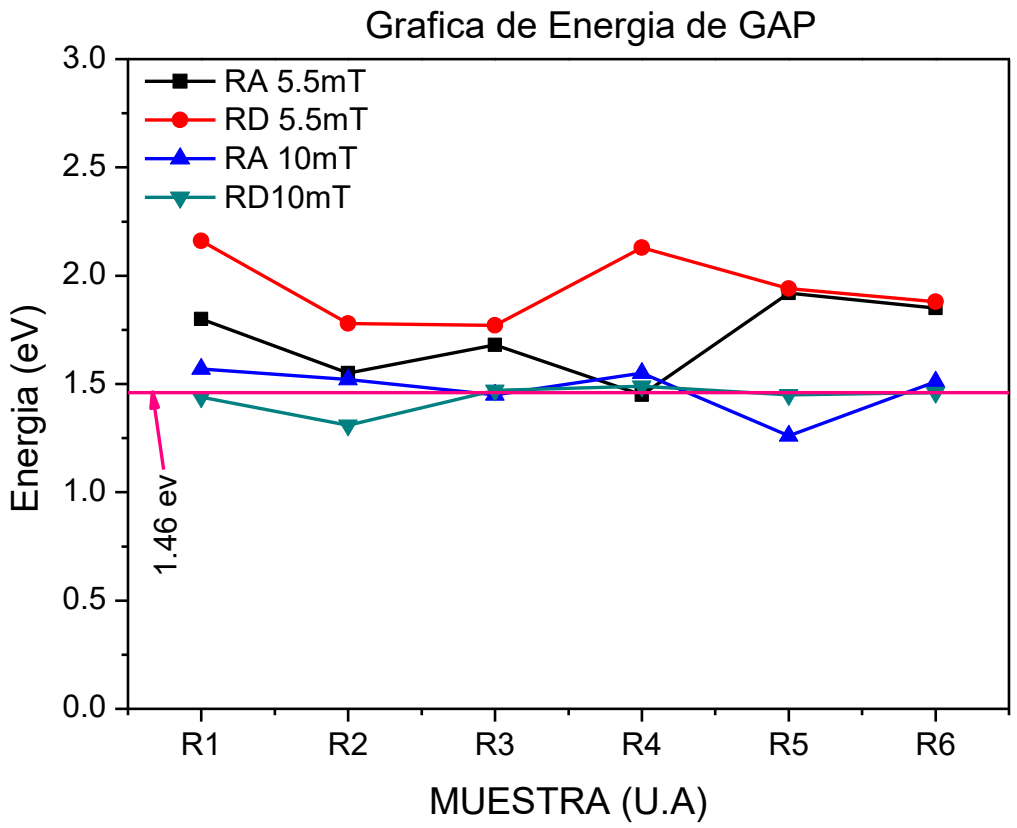


Figura 3.8 Gráfica de energía de gap para muestras RA y RD a 5.5mTorrs y 10mTorrs

3.1.3 Caracterización Estructural.

En las **Figuras3.9 y 3.10** se presentan los patrones de difracción de rayos X de las películas de CdTe obtenidas a a5.5mTorrs y 10mTorrs.

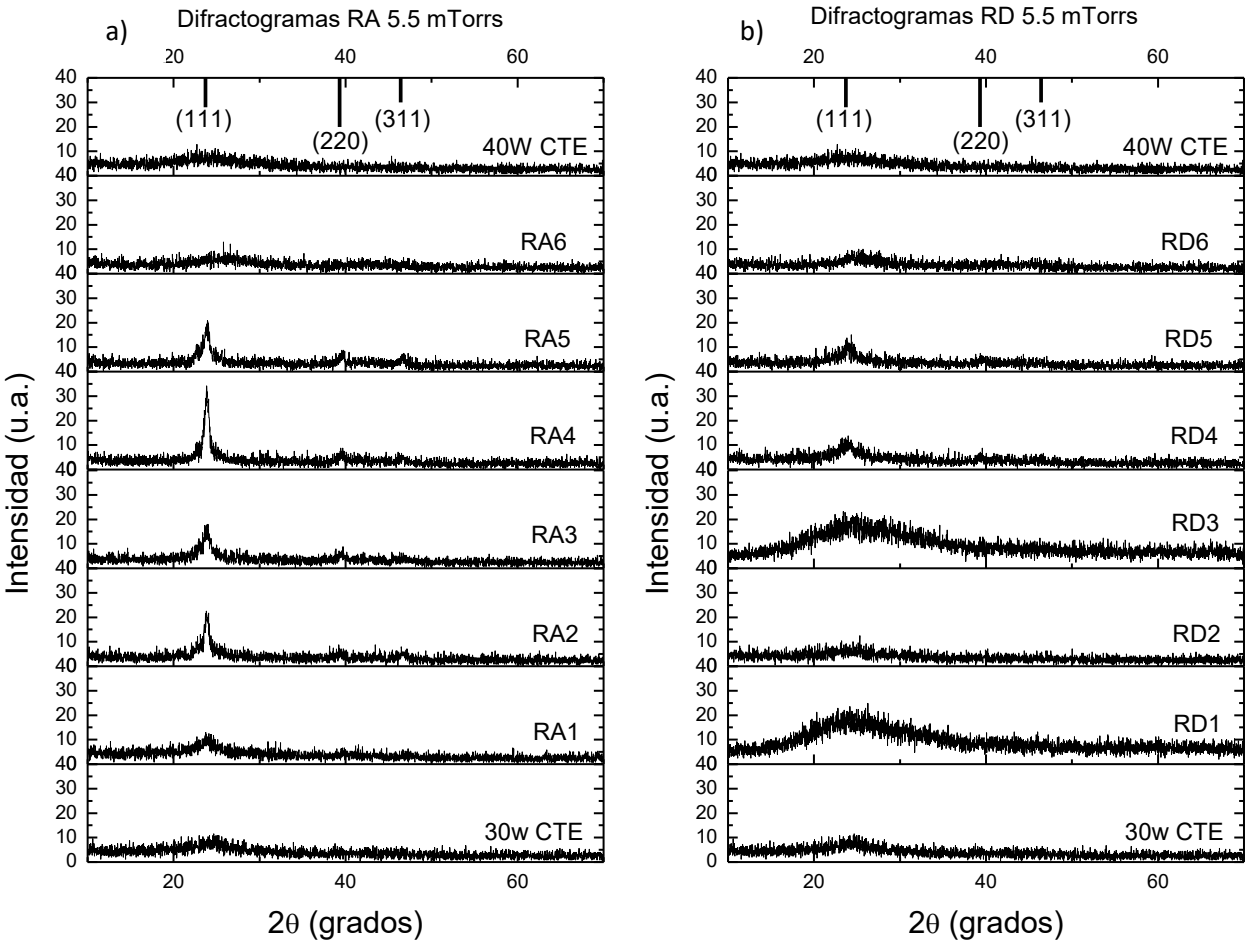


Figura 3.9 Difractogramas **a)** Rampas Ascendentes (RA) a 5.5mTorrs **b)** Rampas Descendentes (RD) a 5.5mTorrs

En la Figura 3.9 a) se observa que las muestras RA5, RA4, RA3 Y RA2 presentan picos característicos en los ángulos 2θ de 23.7°, 39.2° y 46.4° correspondientes a los planos cristalinos (111), (220), (311); que de acuerdo al pdf con numero 00-015-0770 corresponden al Teluro de Cadmio cubico. De la misma Figura, se puede observar una mayor intensidad en el ángulo de 23.7° correspondiente al plano (111), lo cual nos podría indicar que se estaría favorecimiento en el crecimiento a lo largo de este plano cristalino. Chan y Teo [5] atribuyen este efecto a que durante el proceso de depósito los átomos en la superficie del

sustrato tienen una mayor movilidad, la cual es promovida por el incremento en la energía cinética de los átomos arrancados de la superficie del blanco, ocasionando una mejor calidad cristalina de la película.

En los difractogramas de la Figura 3.10 podemos observar que las películas son cristalinas en ambos casos para las rampas descendentes y ascendentes a una presión de 10mTorrs; de la misma manera en la Figura 3.10 a) y b), se observa que en algunas muestras tales como las de 30Wcte, 40Wcte, RD6, RD5, RA4, RA2 y RA1, los picos correspondientes en el plano (111) presentan un ensanchamiento respecto al resto de las muestras, lo que nos podría indicar la posibilidad de encontrar nano cristales de CdTe en las películas.

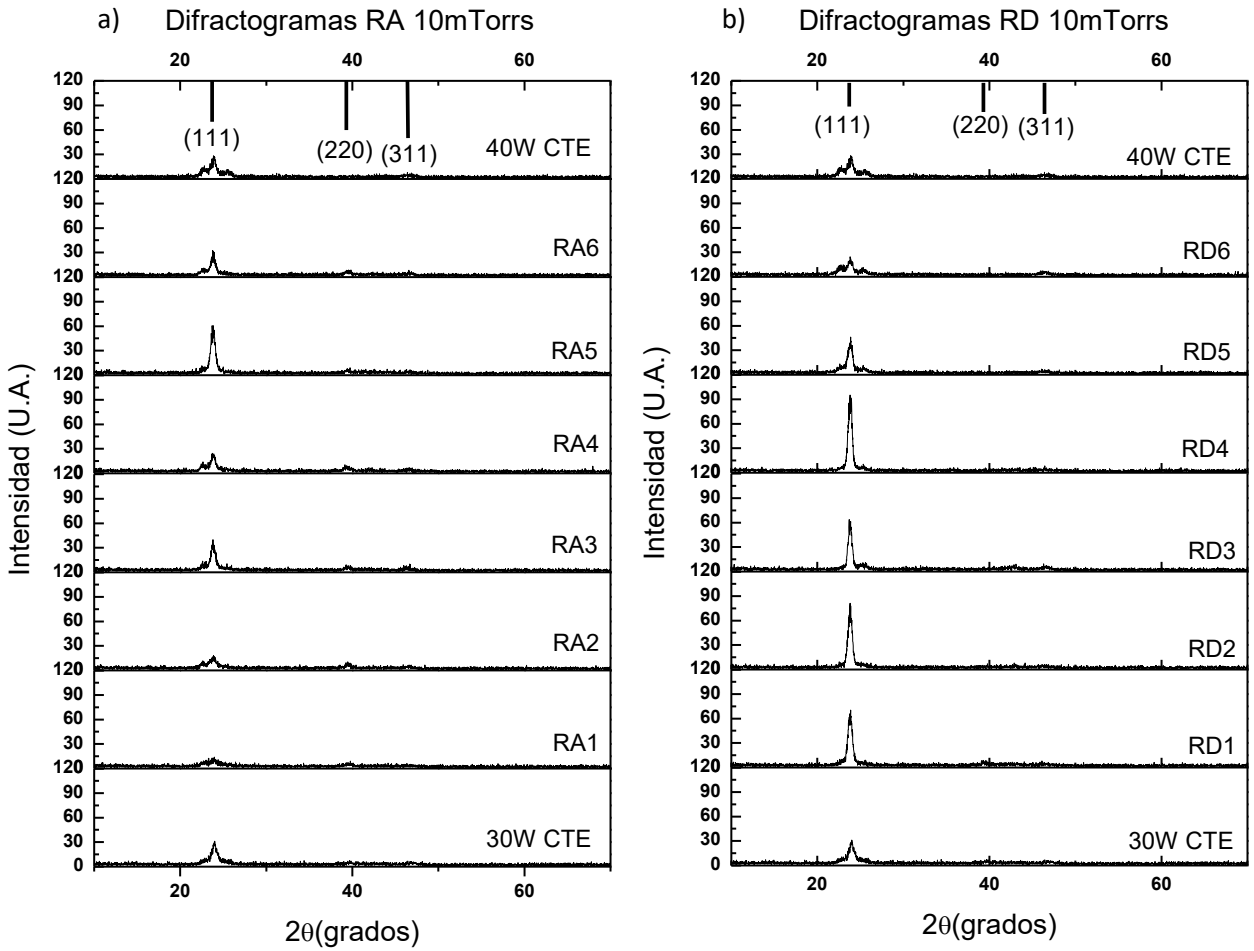


Figura 3.10 Difractogramas de **a)** Rampas Ascendentes (RA) a 10mTorrs, **b)** Rampas Descendentes (RD) a 10mTorrs.

3.1.4 Caracterización Raman.

En las Figuras 3.11 y 3.12 se presentan las mediciones de espectroscopia Raman, correspondientes a las películas de CdTe obtenidas a 5.5mTorrs para las rampas ascendentes y descendentes, donde es posible observar los modos vibracionales correspondientes al CdTe:

Tabla 3.1. Revisión literaria de bandas Raman asignadas para Te, CdTe [6, 7, 8].

Banda	Numero de Onda	Modo Vibracional
A_1	123	Modo vibracional Te
E+LO	140	Modo vibracional LO de CdTe y E de simetría de Te
SO	150	Modo vibracional SO
TO	164	Modo vibracional TO de CdTe
2LO-SO	180	Modo vibracional atribuido a 2LO-SO

De acuerdo a la **Tabla 3.1** y observando las graficas de las Figuras 3.11 y 3.12, se puede ver que los espectros en las graficas pertenecientes a 40 W cte., RA6, RA5, RD6 y RA1 depositadas a 5.5 mTorrs de la Figura 3.11 contienen la mayoría de curvas características de los modos vibracionales correspondientes al CdTe según lo reportado [6, 8]. Sin embargo, en las muestras restantes los espectros muestran una menor cantidad de estos modos, dejando en la mayoría de casos al modo correspondiente al número de onda Raman de 164 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional TO del CdTe [6].

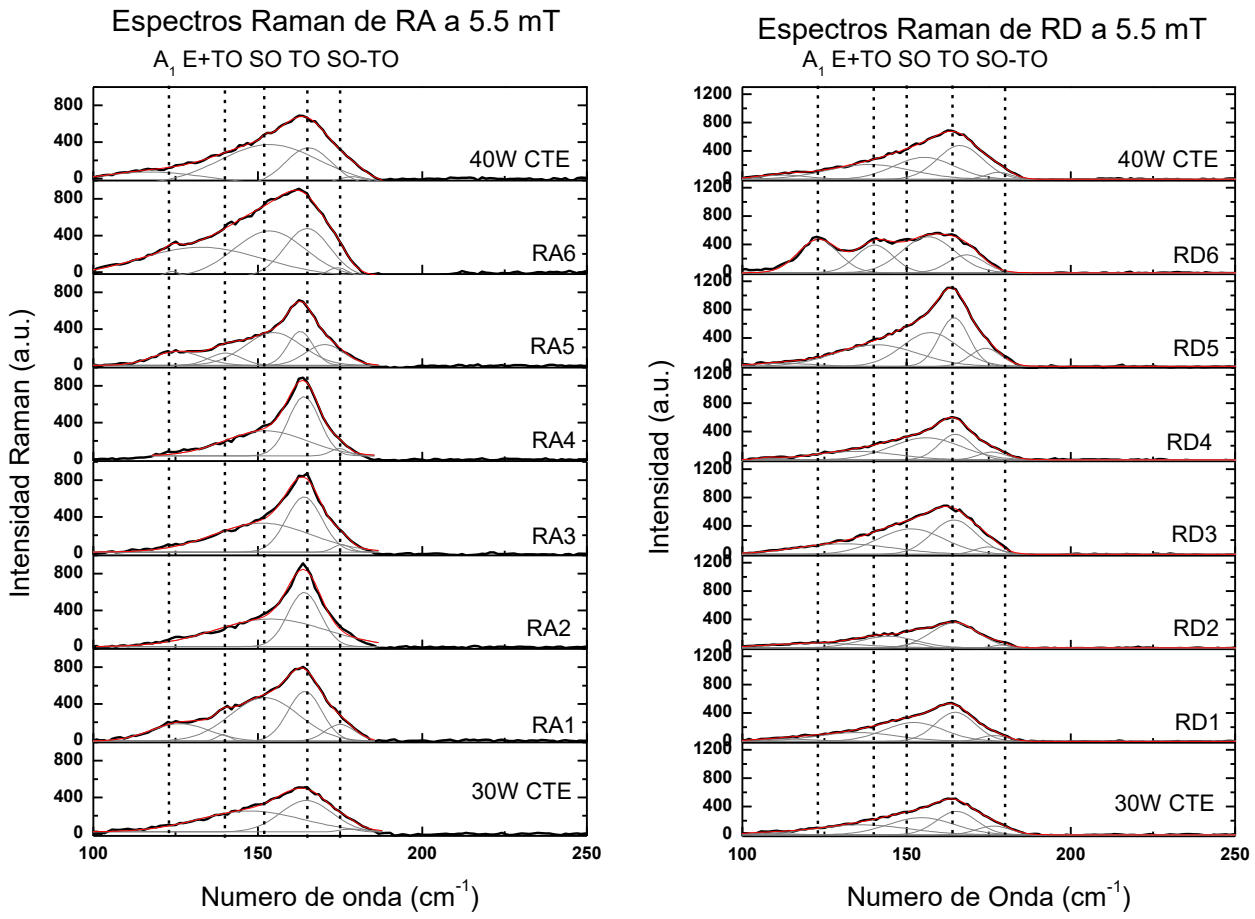


Figura 3.11 Espectros Raman de a) Rampas Ascendentes (RA) a 5.5mTorrs, b) Rampas Descendentes (RD) a 5.5mTorrs.

De la misma manera que en la Figura 3.11 y con la tabla 3.1, se puede ver que únicamente la muestra RA4 de la Figura 3.12 es la que presenta la mayoría de las bandas características de los espectros Raman; también hay que observar que los espectros restantes tienen dos de las bandas Raman en 150cm^{-1} y 164 cm^{-1} correspondientes a los modos SO y TO del Teluro de Cadmio.

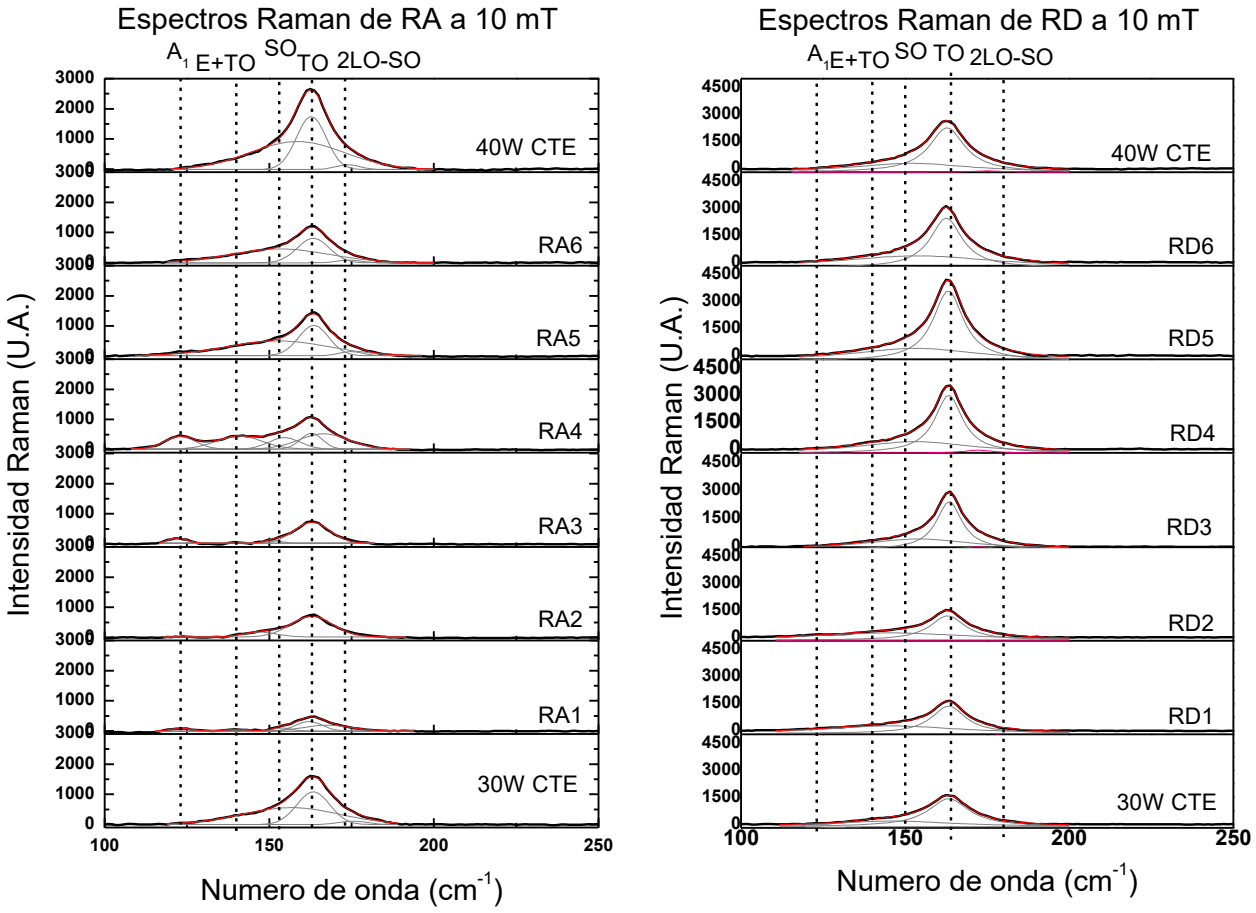


Figura 3.12 Espectros Raman de a) Rampas Ascendentes (RA) a 10mTorrs, b) Rampas Descendentes (RD) a 10mTorrs.

Al comparar las Figuras 3.9 y 3.10 de los difractogramas con las Figuras 3.11 y 3.12 de los espectros Raman se pude interpretar lo siguiente: de acuerdo a los difractogramas de la Figura 3.9 b) no presentan respuesta en los planos 2Θ correspondientes a lo reportado en los artículos para el CdTe por lo que se puede inferir que las muestras presentan material amorfo, también de los espectros 3.11 b) solo el espectro correspondiente a la muestra RD6 mantiene los modos vibracionales característicos del material y mientras que las muestras restantes presentan una falta de modos vibracionales lo cual es atribuido a la poca o nula

cristalinidad que existe en las películas, sin embargo, para la Figura 3.9 a) hay respuesta en 2Ɵ para algunas películas que se le atribuye a la presencia de material cristalino, también al observar los espectro de la Figura 3.11 a) podemos apreciar la presencia de los modos vibracionales en 150 cm^{-1}, 164cm^{-1} y 180cm^{-1} correspondientes a los modos SO, TO y TO+SO y que podríamos correlacionar con la presencia de material cristalino en nuestras muestras.

De forma análoga de los resultados de los difractogramas de la Figura 3.10 se puede inferir la presencia de material cristalino, al relacionar estos con los espectros Raman de la Figura 3.11 b) se puede observar la presencia únicamente de dos modos vibracionales predominantes en todas las muestras que corresponden a 150 cm^{-1} y 164cm^{-1} los cuales son el superficial óptico y el transversal óptico y son propios del material cuando este presenta cristalinidad; en algunas ocasiones el modo vibracional SO puede ser debido a la presencia de nanocristales de CdTe como se ha repostado[12,13]; sin embargo para corroborar esta hipótesis habría que realizar otras mediciones.

A partir de los difractogramas y usando el pico principal en el plano (111) se calculo el tamaño de cristal usando la ecuación de Debye-Scherrer.

$$\beta = \frac{k\lambda}{FWHM\cos\,\theta}$$

Los resultados se muestran en la Figura 3.13 donde se puede observar cómo influyen las rampas de potencia en el tamaño de cristal. En la Figura 3.13 a) se puede observar un incremento de 11nm hasta los 14nm entre las muestras RA2 y RA3, tomando como referencia la Figura 3.5 a) vemos que entre estas muestras también hubo un incremento en el espesor, por lo que también se podría observar un aumento en la tasa de depósito del material; otra consideración seria que las partículas llegaron con una energía que varia rápidamente debido a que se hace un cambio en la potencia con mayor frecuencia, permitiendo la formación de cristales de mayor tamaño; sin embargo, para la siguiente muestra hay una disminución en el tamaño de cristal a los 13.5nm en la muestra RA4 con un espesor menor, esto sería debido a que al cambiar la potencia en intervalos de tiempo más cortos, las partículas también se ven afectadas en su energía, provocando que la tasa de depósito sea en menor cantidad, y que a su vez, logra la disminución en el tamaño de cristal.

Ahora bien y de manera análoga se pude inferir que el cambio en el tamaño de cristal que va de 6nm hasta 10nm entre las muestras RA1 y RA3, después disminuye su tamaño a 9nm en la muestra RA4 y posteriormente aumenta hasta los 11nm en la muestra RA5 y RA6 en la Figura 3.13 b), es debido al cambio en la energía de las partículas, que a su vez provoca un cambio en la tasa de depósito

y este permite la formación cristales de diferentes tamaños. Para las rampas descendentes se nota como aumenta el tamaño de cristal de 14nm a 15nm entre las muestras RD1-RD3 donde está en el intervalo de los 15nm hasta RD4, para después disminuir hasta los 12nm en la muestra RD6. Todo esto debido al tipo de rampa utilizada durante el depósito.

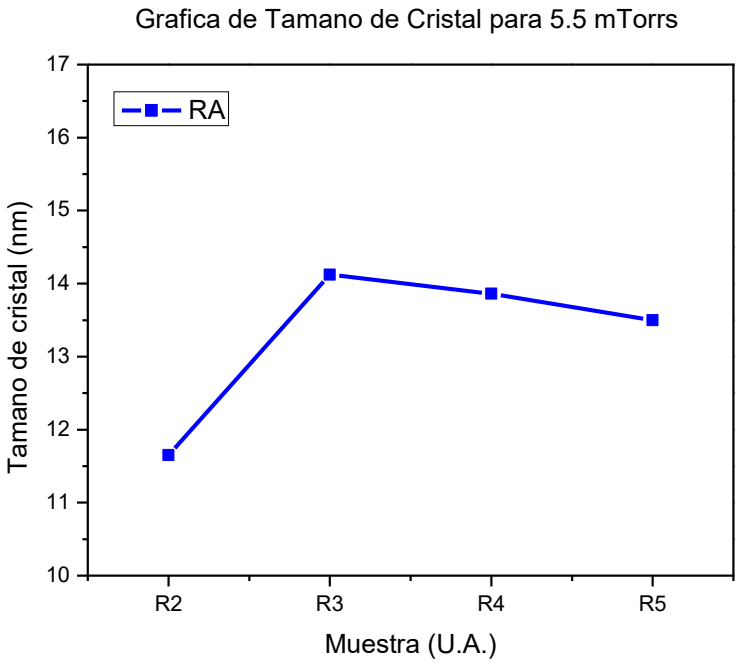


Figura 3.13 Gráfica de tamaño de cristal para RA a 5.5mTorrs

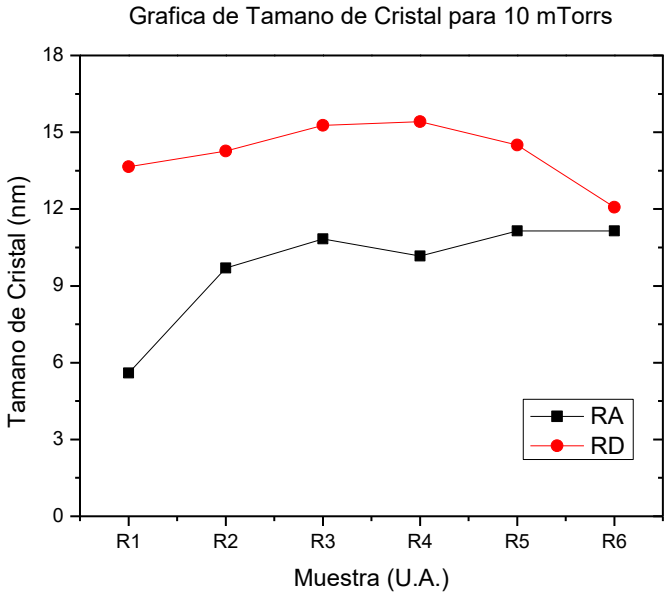


Figura 3.14 Gráfica de tamaño de cristal para RA y RD a 10mTorrs

3.3.5 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La caracterización morfológica de las películas de CdTe, se realizó tomando las imágenes de la superficie de las muestras con un equipo de AFM. Estas se pueden ver en las Figuras 3.15, 3.16 y 3.18, las mediciones fueron tomadas en un área de 2µm^2 para las películas de 5.5mTorrs y 10mTorrs, sin embrago, la amplificación que se uso para las muestras de 5.5mTorrs en los ejes axiales "X","Y" fue de 10µm como se observa en la Figura 3.15, mientras que para las películas depositadas a 10mTorrs fue de 10µm y 1µm mostrando sus resultados en las Figuras 3.17 y 3.18 correspondientes. Donde por las características del equipo se logra alcance en los ejes "x" y "y" de 20nm, permitiendo observar con mayor profundidad el cambio en la superficie debido a la variación de la potencia.

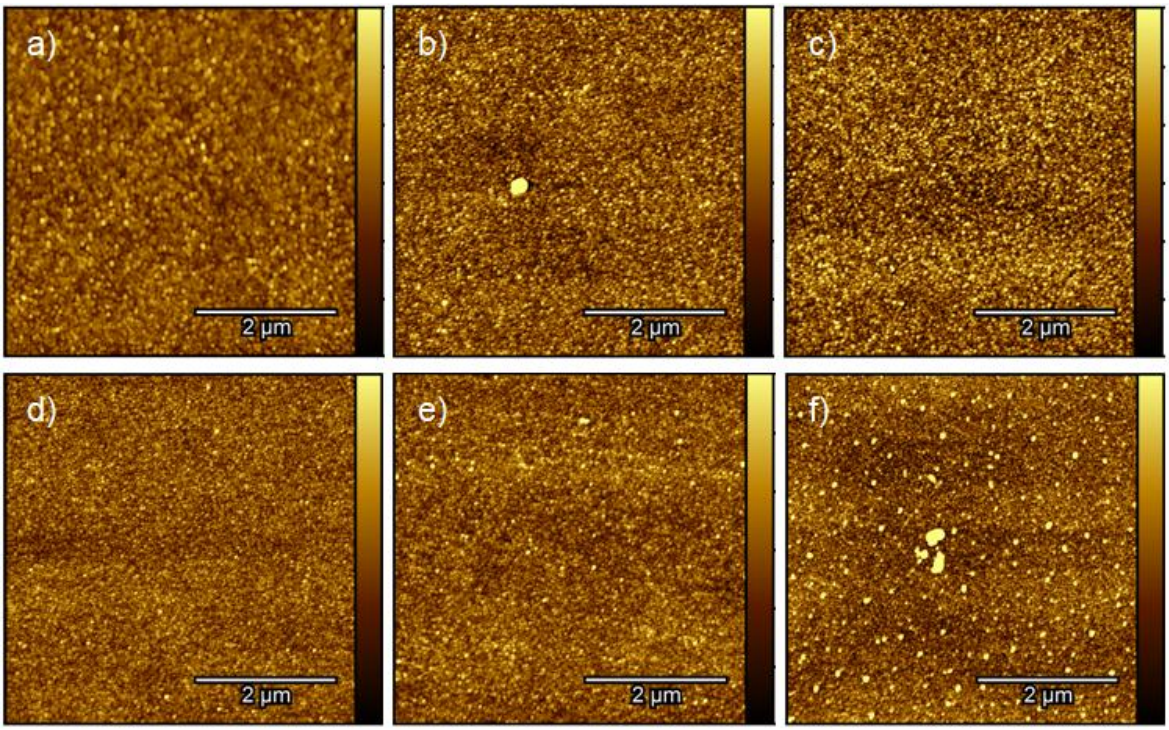


Figura 3.15 imágenes de AFM de las películas de CdTe depositadas en rampas de potencia a 5.5mTorrs, a) 30W cte., b) RA3, c) RA4, d) RD3, e) RD4, f) 40W cte.

En la Figura 3.17 no es notorio el cambio en las películas e incluso se presentaron perturbaciones en las mediciones por lo que se aumento la amplificación para la medición en una vista de 1µm resultando en las imágenes de la Figura 3.18,donde se puede observar como aumenta el tamaño de grano y la rugosidad del material, ahora también se pudo tomar una imagen de la superficie en 3d gracias a los datos los cuales se muestran en las imágenes 3.1 y 3.2. Notar que en la imagen e) de la Figura 3.15 hay una película de material uniforme con

pequeños granos en la superficie a diferencia de la imagen f) de la misma Figura donde hay aglomerados del material con muchas imperfecciones en el material depositado y el crecimiento no es uniforme.

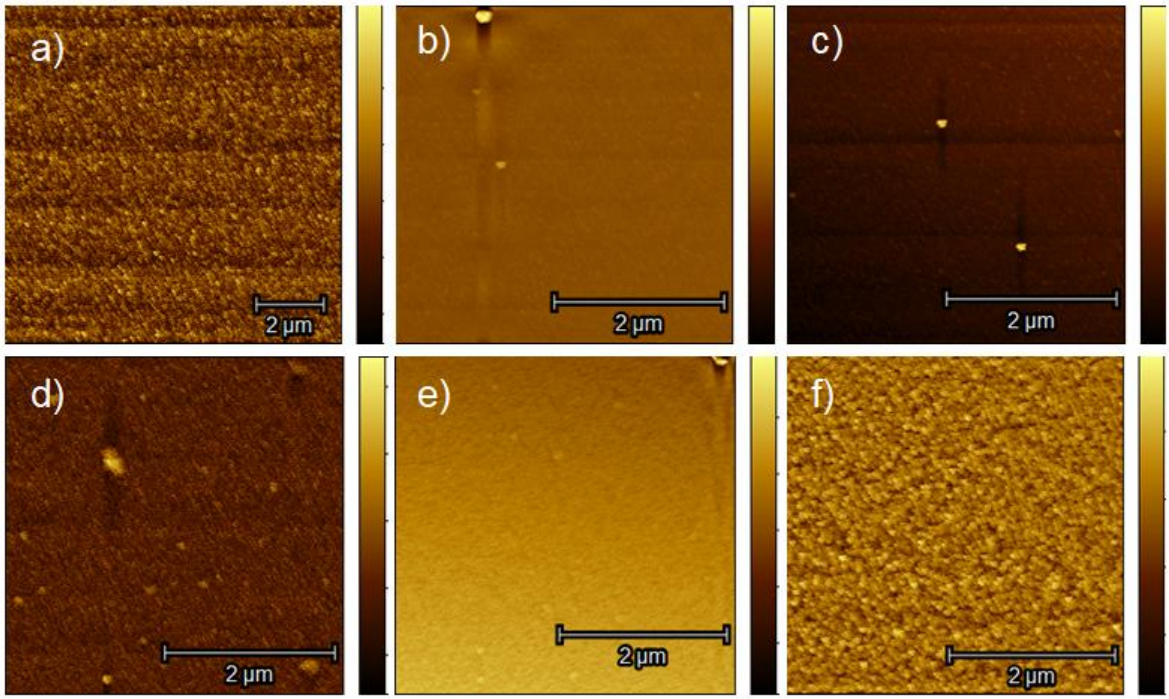


Figura 3.16 imágenes de AFM tomadas a 10µm de las películas de CdTe depositadas en Rampas de Potencia a 10mTorrs, a) 30W cte., b) RA3, c) RA4, d) RD3, e) RD4, f) 40W cte.

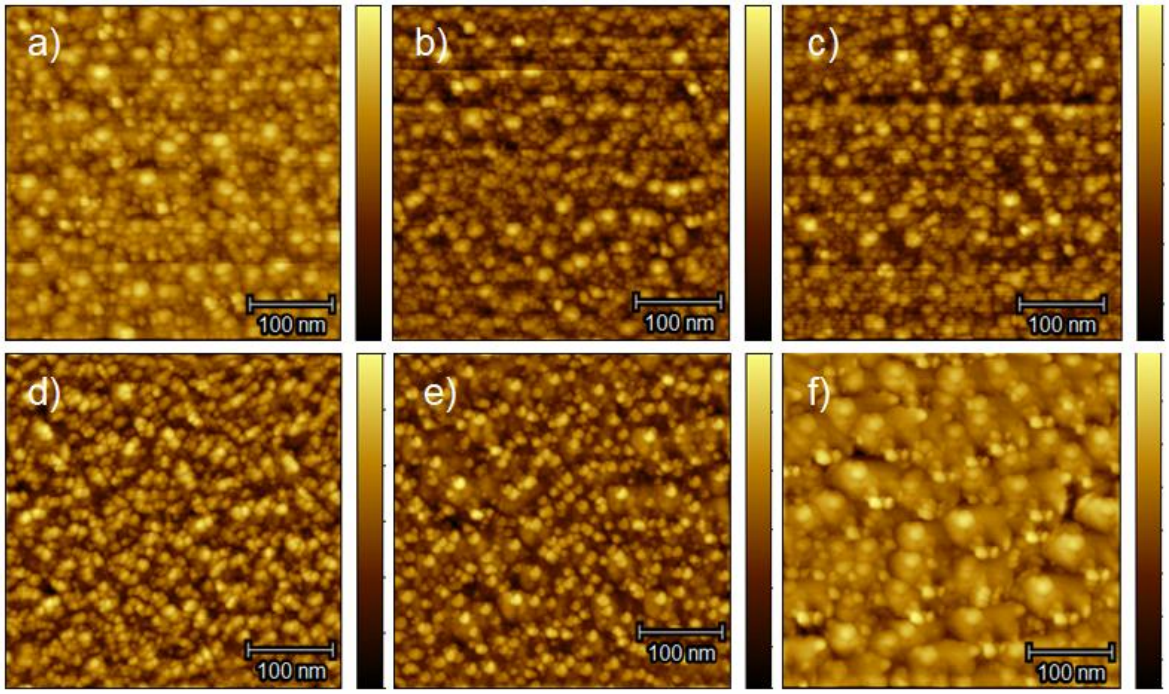


Figura 3.17imágenes de AFM tomadas a 1µm de las películas de CdTe depositadas en Rampas de Potencia a 10mTorrs, a) 30W cte., b) RA3, c) RA4, d) RD3, e) RD4, f) 40W cte.

La rugosidad del material varía con las rampas de potencia aplicadas, como se muestra las Figuras 3.18 y 3.19. Donde se puede observar cómo dependiendo de la variación de potencia aplicada habrá una mayor o menor rugosidad para el material; este efecto fue estudiado por Yan y Wollan [9], quienes observaron que, en películas de iridio depositadas por erosión catódica, la rugosidad incrementaba con el espesor y la potencia. Lo que está relacionado con el proceso de crecimiento, ya que las películas con espesores mayores presentan granos más grandes que se forman a partir de los procesos de nucleación [10]. Los granos más grandes forman una topografía con mayor cantidad de crestas y valles que finalmente repercuten en la rugosidad del material como se observa en las Figuras 3.19 y 3.20. También esto se muestra en las imágenes 3d de la Figura 3.18 mostrada a continuación:

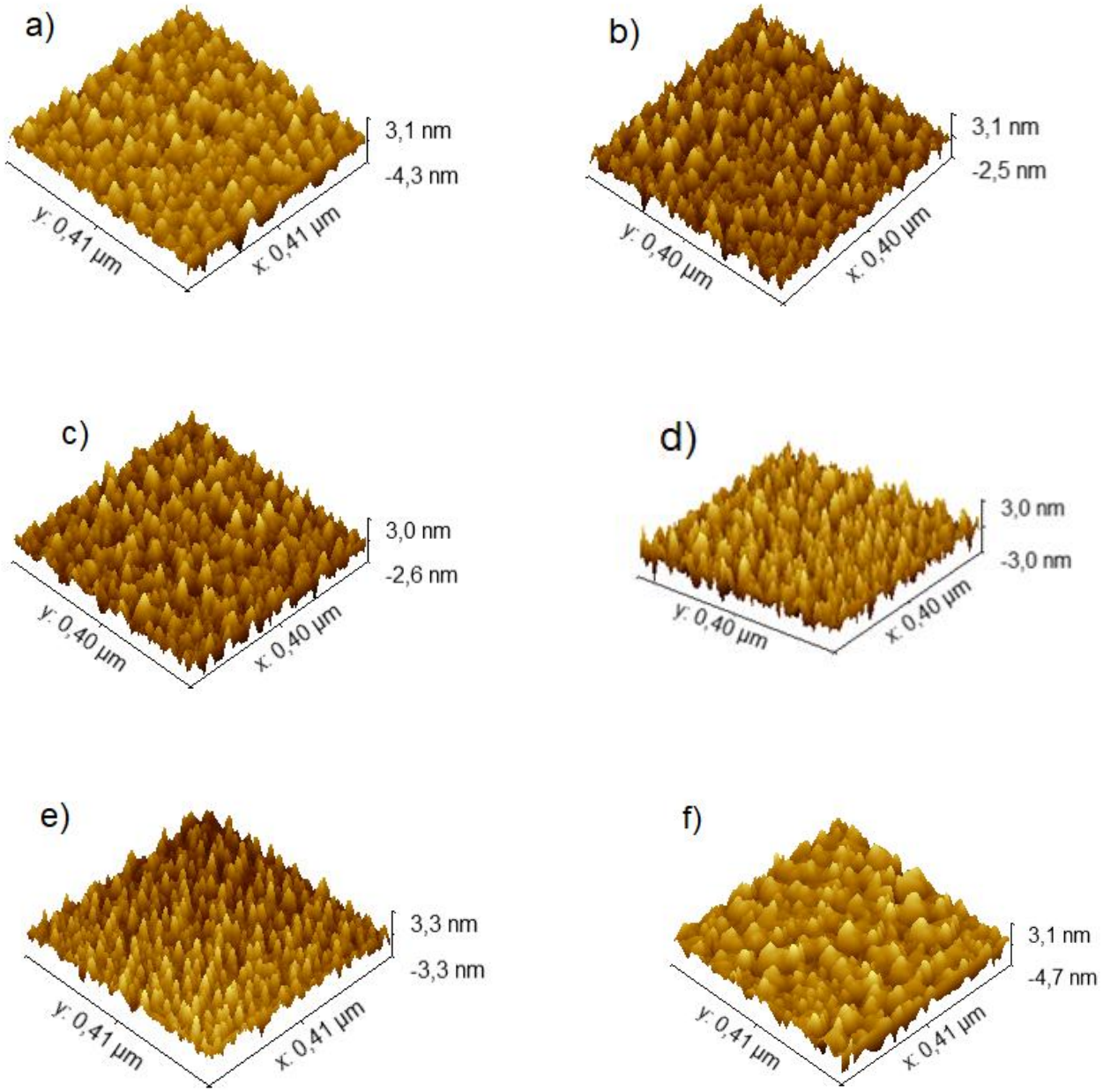


Figura 3.18 imágenes 3d de AFM tomadas a 1µm de las películas de CdTe depositadas en Rampas de Potencia a 10mTorrs, a) 30W cte., b) RA3, c) RA4, d) RD3, e) RD4, f) 40W cte.

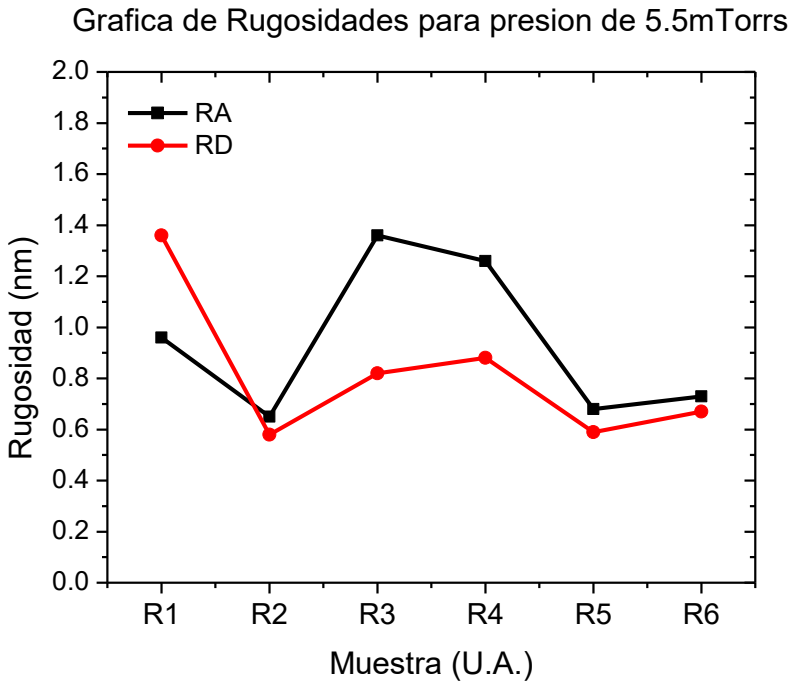


Figura 3.19 Graficas de rugosidades para Rampas Ascendentes y Descendentes a 5.5mTorrs

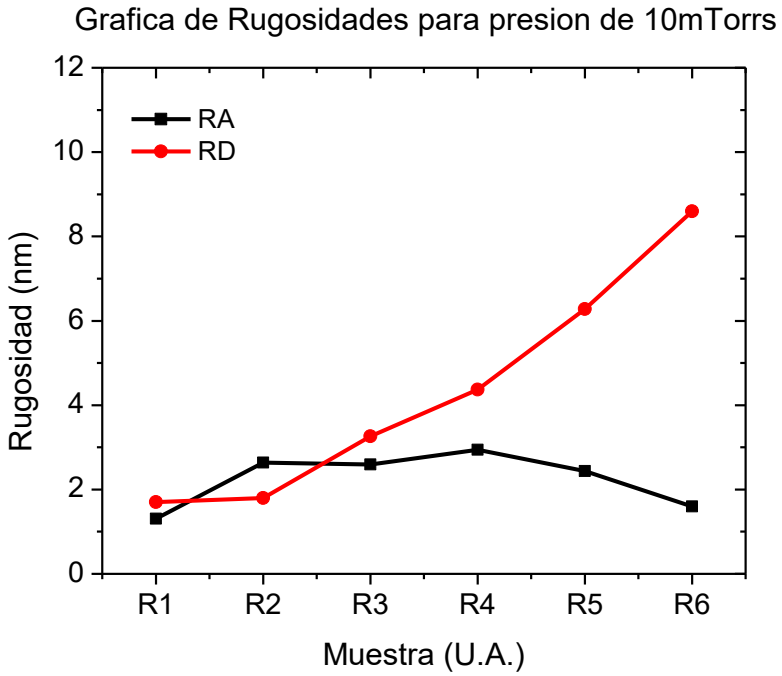


Figura 3.20 Graficas de rugosidades para Rampas Ascendentes y Descendentes a 10mTorrs

3.3.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Aquí se puede ver de forma general como es la morfología superficial de las películas de material depositado, tal como lo muestra en las Figuras 3.21, 3.22, 3.23, 3.24 y 3.25. Se puede ver cómo es que las películas son bastante uniformes por lo que la rugosidad del material es mínima y no se tienen crestas y valles en el material depositado que permitan fallas en la superficie.

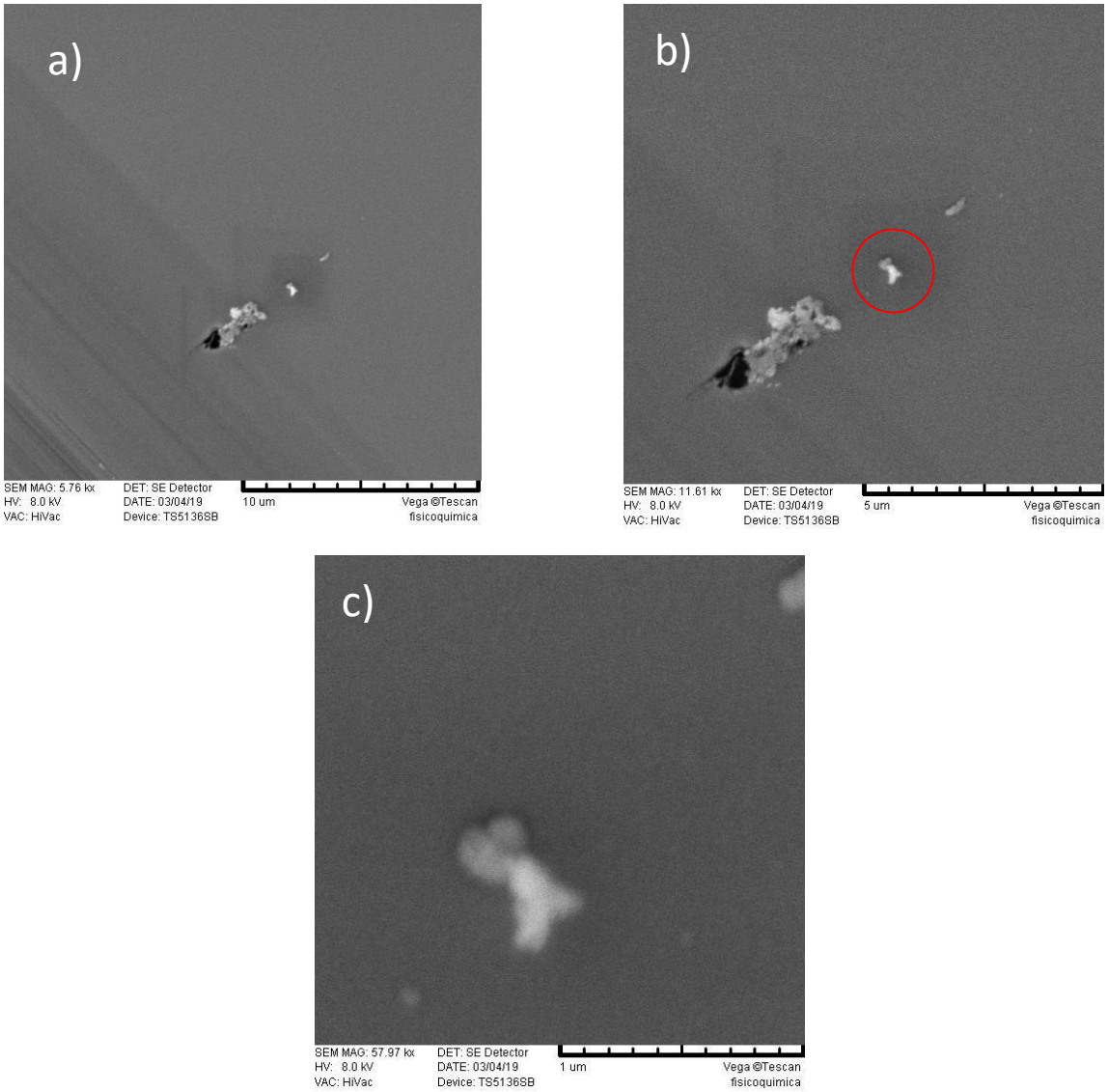


Figura 3.21 Imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) tomadas a 10µm, 5µm y 1µ de la muestra RA4 a 5.5mTorrs.

Debido a la uniformidad del material al inicio no se podía observar una zona de interés, por lo que se tuvo que generar una falla para observar la muestra y ubicar

una zona de trabajo. La Figura 3.21 muestra como al desprender material de la superficie con unas pinzas se logró desprender una pequeña porción de material para observar, después de enfocar esta zona se pude apreciar que esta parte del material desprendido no es de más de 1µm, por lo que, sería necesario aumentar la aproximación al igual que mejorar la resolución tal como lo se pudo hacer en el AFM para lograr ver el tamaño de grano del material.

En la Figura 3.22 se puede observar que de igual manera que en la Figura 3.21 se generó una falla a la película para poder buscar una zona de trabajo con lo que vemos claramente la uniformidad y compactación del material depositado.

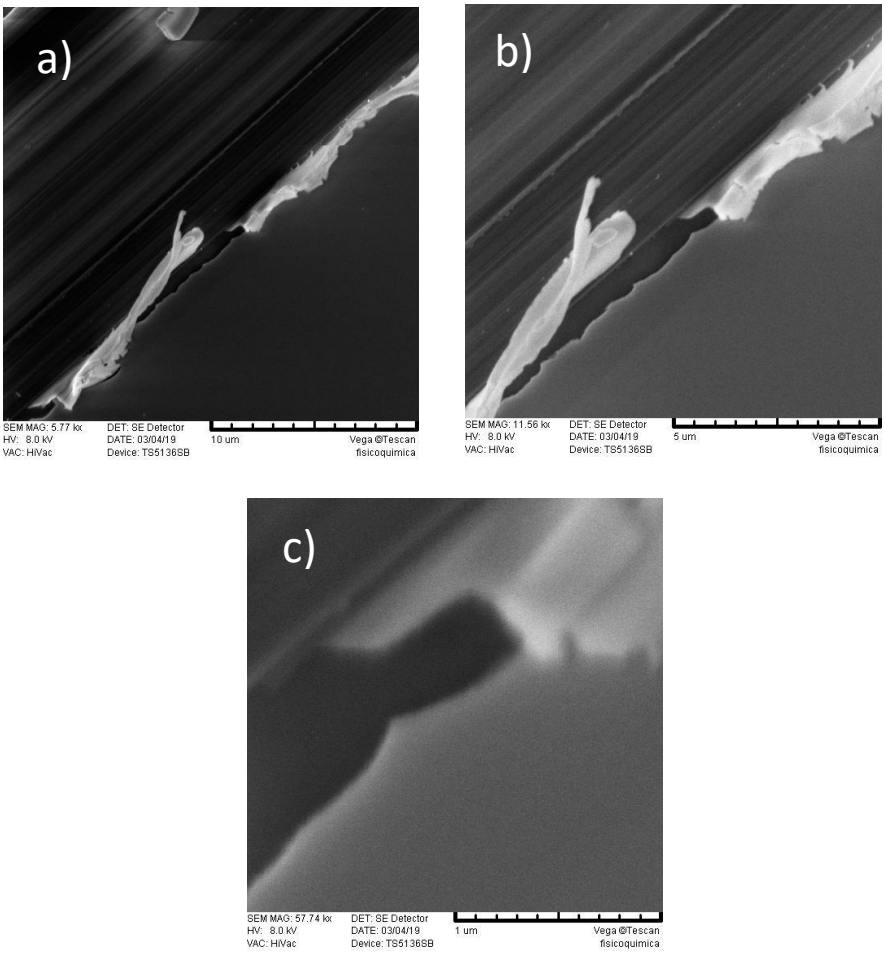


Figura 3.22 Imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) tomadas a 10µm, 5µm y 1µ de la muestra RD3 a 5.5mTorrs.

De la misma manera que en la Figura 3.21 para la Figura 3.23 se tuvieron que generar imperfecciones para poder buscar una zona para la medición debido a que la película fue muy uniforme por lo que se puede ver claramente esto en la

imagen b) de la Figura 3.23 . Mientras que en la imagen c) de la Figura 3.23, se puede observar, que en la muestra a 1µm no se localizan imperfecciones por lo que coincide con la baja rugosidad y la alta uniformidad del material.

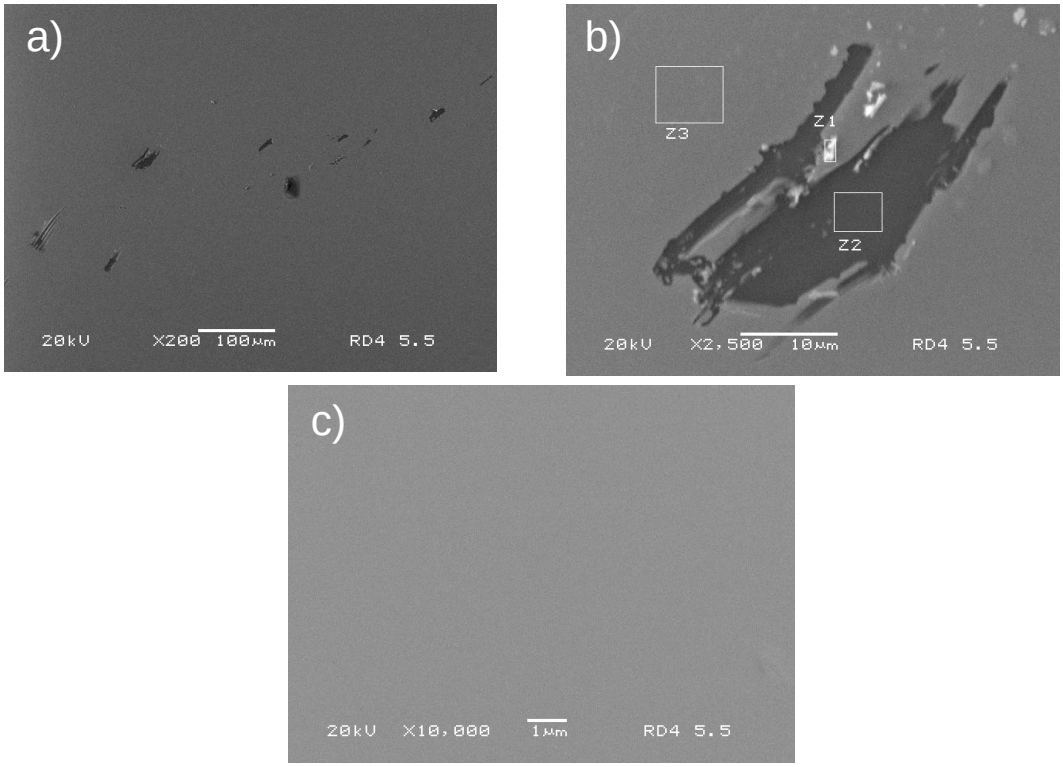


Figura 3.23 Imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) tomadas a 100µm, 10µm y 1µ de la muestra RD4 a 5.5mTorrs.

En la imagen a) de la Figura 3.24 se puede observar a 100µm la existencia de tres imperfecciones, por lo que se decidió medir la zona marcada en color rojo, el resultado se muestra en la Figura 3.24 b) donde podemos observar algunas imperfecciones en la película, por lo que se decidió medir en la zona marcada en la imagen a una aproximación de 1µm tal como se muestra en la Figura 3.24 c). Por lo tanto, debido a que las muestras presentan una baja rugosidad, se podría deducir que estas imperfecciones no afectan la uniformidad del material depositado.

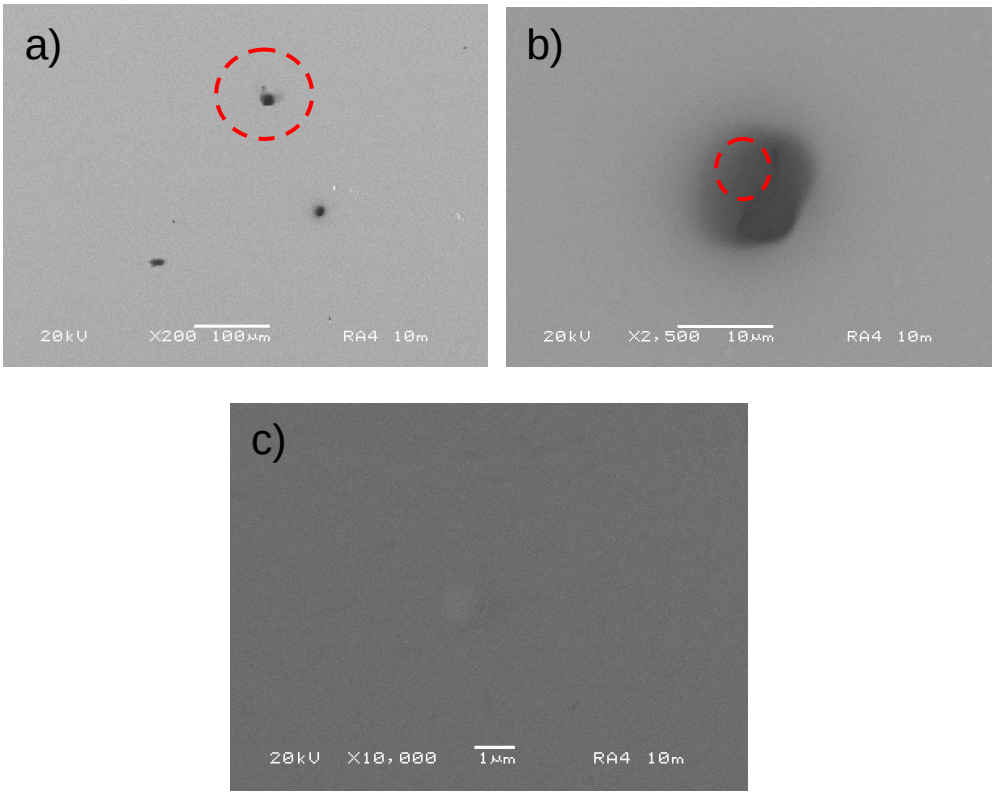


Figura 3.24 Imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) tomadas a 100µm, 10µm y 1µm de la muestra RA4 a 10mTorrs.

En la imagen a) de la Figura 3.25 se puede observar a 100µm algunas imperfecciones las cuales nos sirven para definir de mejor manera una zona de medición al amplificar el acercamiento en la zona marcada en la Figura 3.25 a) podemos observar una partícula que tiene un diámetro aproximado de 12µm como es mostrado en la Figura 3.25 b), esta partícula nos sirvió como referencia para poder hacer una medición a 1µm en la zona marcada para ver a profundidad el material y tratar de medir el tamaño de grano y la rugosidad de la película sin embargo lo que se puede observar en la Figura 3.25 c) es que el tamaño de grano sigue estando por debajo de los 1000nm aun para las películas depositadas a 10mTorrs; también presenta una rugosidad baja tal y como se ve en los resultados de AFM para esta película.

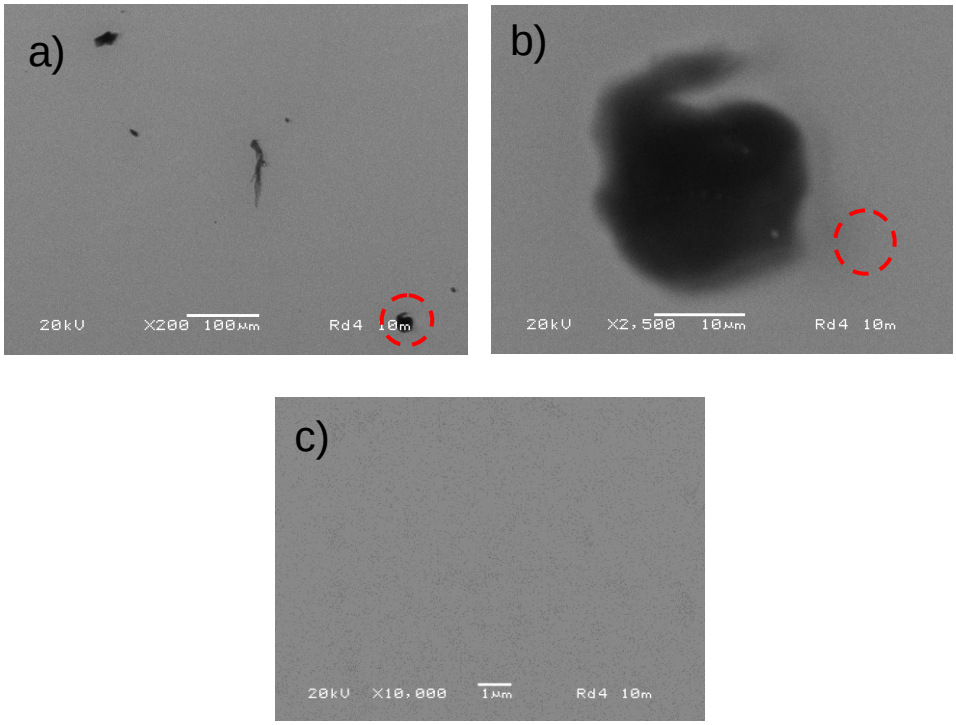


Figura 3.25 Imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) tomadas a 100µm, 10µm y 1µ de la muestra RD4 a 10mTorrs.

Referencias:

[1] F. I. Ezema, and M. N. Nnabuchi (2006), Journal of Research (Science) 17(12), 115

[2] Triboulet and Siffert (2010). CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications.

[3] Martienssen, W., &Warlimont, H. (2005). *Handbook of condensed matter and materials data*. Berlin, Heidelberg: Springer.73, 108.

[4] Khan, Z. R., Zulfequar, M., & Khan, M. S. (2012). Structural, optical, photoluminescence, dielectric and electrical studies of vacuum-evaporated CdTe thin films. *Bulletin of Materials Science,35*(2), 169-174. doi:10.1007/s12034-012-0274-x

[5]Chan, K., &Teo, B. (2007). Investigation into the influence of direct current (DC) power in the magnetron sputtering process on the copper crystallite size. *Microelectronics Journal,38*(1), 60-62. doi:10.1016/j.mejo.2006.09.011

[6]J. Lugo, E. Rosendo, Roman Romano-Trujillo, A. Oliva, Héctor Guevara, C. Ruiz, Leticia Treviño-Yarce, Janeth Sarmiento, Crisoforo Morales, Tomas Díaz, Godofredo García. (2019). Effects of the applied power on the properties of RF-sputtered CdTe films. *Materials Research Express,6*(7), 076428. doi:10.1088/2053-1591/ab17c0

[7] Caballero Briones, F.; Zapata Navarro, A.; Martel, A.; Iribarren, A.; Peña, J. L.; Castro Rodríguez, R.; Bartolo Pérez, P.; Rábago Bernal, F. Jiménez Sandoval, S. Compositional mixture in R.F. sputtered CdTe oxide films. Raman spectroscopy results Superficies y vacío, vol. 16, núm. 3,(2003), pp. 38-42

[8] Kulkarni, R., Rondiya, S., Pawbake, A., Waykar, R., Jadhavar, A., Jadkar, V., Jadkar, S. (2017). Structural and Optical Properties of CdTe Thin Films Deposited Using RF Magnetron Sputtering. *Energy Procedia,110*, 188-195. doi:10.1016/j.egypro.2017.03.126

[9] Yan, L., & Woollam, J. A. (2002). Optical constants and roughness study of dc magnetron sputtered iridium films. *Journal of Applied Physics,92*(8), 4386-4392. doi:10.1063/1.1509091

[10] Thornton, J. A. (1977). High Rate Thick Film Growth. *Annual Review of Materials Science,7*(1), 239-260. doi:10.1146/annurev.ms.07.080177.001323

[11] Swanepoel, R. “Determination of the Thickness and Optical Constants of Amorphous Silicon.” *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 16, no. 12, 1983, pp. 1214–1222., doi:10.1088/0022-3735/16/12/023.

[12] Dzhagan, Volodymyr, et al. “Phonon Raman Spectra of Colloidal CdTe Nanocrystals: Effect of Size, Non-Stoichiometry and Ligand Exchange.” *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, no. 1, 2011, doi:10.1186/1556-276x-6-79.

[13] Dzhagan, Volodymyr, et al. “Phonon Raman Spectra of Colloidal CdTe Nanocrystals: Effect of Size, Non-Stoichiometry and Ligand Exchange.” *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, no. 1, 2011, doi:10.1186/1556-276x-6-79.

CAPITULO 4

Conclusiones:

De los resultados obtenidos de la variación de la potencia del plasma desde 30watts hasta 40watts a presiones de 5.5 mTorrs y 10 mTorrs para las películas delgadas de CdTe depositadas por medio de la técnica de erosión catódica, se puede concluir lo siguiente:

- Al aumentar la presión del gas de Argón de 5.5 a 10 mTorrs, aumentó la cantidad de material depositado y por consiguiente el espesor de las películas, tal como lo mostraron los resultados de perfilometría.

- Al comparar las películas depositadas en rampas constantes de 30watts y 40 watts a 5.5mTorrs presentan material amorfo, mientras que las películas depositadas a 10mTorrs de las mismas rampas presentan material cristalino, por lo cual, la presión es un factor importante en el depósito en rampas de potencia.

- La caracterización mediante XRD permitió observar como al variar la potencia durante el depósito hay cambios estructurales en las películas de CdTe. De tal forma que a presiones de 5.5 mTorrs en rampas ascendentes presentan material policristalino, mientras, al aplicar rampas descendentes se obtuvieron películas de CdTe amorfo.

- Por medio de XRD se pudo observar cómo influyeron las rampas de potencia a presiones de 10mTorrs, pues en estas rampas tanto de forma ascendente como descendente las películas tuvieron material cristalino, sin embargo, las rampas descendentes depositadas a 10mTorrs muestran valores de energía de banda prohibida cercanos a lo reportado (1.46eV), en comparación a las películas donde usamos rampas ascendentes a la misma presión y las que presentan estos valores entre 1.5eV-1.6eV.

- Las imágenes de SEM muestran que se obtuvieron películas de CdTe con algunas imperfecciones, además de que a una mayor amplificación de acuerdo con lo observado por AFM la superficie presenta aglomerados del material con tamaños menor 100nm para las muestras depositadas a 5.5mTorrs y 10mTorrs.

- Los análisis de AFM permitieron observar que las películas depositadas a 5.5mTorrs presentaron una rugosidad entre 0.6nm y 1.4nm mientras que las películas depositadas a 10mTorrs tuvieron una rugosidad entre 1nm y 8nm debido a la variación de la potencia durante el depósito.

- Las condiciones de crecimiento con los mejores resultados fueron para una presión de 5.5mTorrs al variar la potencia en un intervalo de 30 a 40 watts de forma ascendente, en intervalos de tiempo de 3 minutos, durante un tiempo total de 132 minutos; ya que aquí se depositaron películas con una energía de banda prohibida de 1.46eV, estructura cristalina y un espesor de 100nm.

- Para las rampas depositadas a 10mTorrs los mejores resultados fueron obtenidos en las películas depositadas en un intervalo de potencia de 40 a 30 watts, mediante rampas descendentes, en intervalos de tiempo de 3 minutos durante un tiempo total de 132 minutos y que tienen como características una energía de banda prohibida de 1.46eV, presentan estructura cristalina y un espesor de 900nm.

Trabajo a futuro:

- Caracterizar eléctricamente las películas delgadas que se tienen.
- Tomar en cuenta los resultados obtenidos para fabricar celdas solares y llevar a cabo su caracterización.