



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**  
**FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA**  
**DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA**

**“OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS  
TIPO  $p+$  DE ZnTe:N y Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> PARA APLICACIONES  
FOTOVOLTAICAS BASADAS EN LA HETEROESTRUCTURA  
CdS/CdTe”**

**TESIS**

**QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL  
GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA**

**PRESENTA**

**NICOLÁS ENRIQUE VÁZQUEZ BARRAGÁN**

**DIRIGIDA POR:**

**DR. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES**

**SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO A AGOSTO DE 2024.**

La presente obra está bajo la licencia:  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

### Usted es libre de:

**Compartir** — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

### Bajo los siguientes términos:



**Atribución** — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



**NoComercial** — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



**SinDerivadas** — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

**No hay restricciones adicionales** — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

### Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO  
FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA  
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

“OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS TIPO  $p+$  DE  
ZnTe:N y  $Sb_2Te_3$  PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS BASADAS EN LA  
HETEROESTRUCTURA CdS/CdTe”

TESIS

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA

NICOLÁS ENRIQUE VÁZQUEZ BARRAGÁN

DIRIGIDA POR:

DR. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES

Comité

Dr. Francisco Javier de Moure Flores  
Presidente

Dr. José Santos Cruz  
Secretario

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández  
Vocal

Dra. Claudia Elena Pérez García  
Suplente

Dr. José Guadalupe Quiñones Galván  
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro., México.  
Agosto de 2024.

## **Agradecimientos**

Agradezco a mi padre por su motivación constante, que gracias a él he llegado a este satisfactorio punto de mi vida.

Agradezco al Dr. Francisco Javier de Moure por permite colaborar en su grupo de trabajo y por el apoyo brindado a lo largo de estos cuatro años. Además, hago una mención especial a los técnicos del CINVESTAV-IPN y CUCEI-UDG por su gran su contribución en este trabajo de investigación.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Querétaro y a la Facultad de Química por brindarme la oportunidad de crecer profesional y académicamente.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de manutención brindada para la elaboración del presente trabajo científico.

## Índice general

Contenido.....	Pág.
Índice general .....	i
Índice de tablas.....	v
Índice de figuras.....	vii
Declaración de responsabilidad del estudiante.....	xi
Resumen .....	1
Abstract.....	2
1. Introducción .....	3
2. Antecedentes .....	13
2.1. Avances históricos en el rendimiento de dispositivos basados en CdS/CdTe .....	13
2.2. ZnTe en dispositivos solares de CdS/CdTe.....	15
2.3. Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> en dispositivos solares de CdS/CdTe.....	18
3. Conocimientos teóricos.....	21
3.1. Dispositivo fotovoltaico .....	21
3.1.1. Unión p-n.....	23
3.1.2. Unión metal-semiconductor.....	25
3.1.3. Diodo Schottky .....	25
3.2. Dispositivos solares basados en CdS/CdTe.....	27
3.2.1. Capa ventana con CdS tipo n.....	28
3.2.2. Óxidos conductores transparentes .....	29

3.2.3. CdTe: Película absorbente tipo p .....	29
3.2.4. Tratamiento de activación .....	30
3.2.5. Contacto posterior .....	31
3.2.6. Caracterización de un dispositivo solar: curvas I-V .....	31
3.3. Depósito por erosión catódica a radiofrecuencia (RF-sputtering).....	33
3.4. Características estructurales .....	37
3.4.1. Difracción de rayos X (DRX) .....	37
3.4.2. Espectroscopia Raman .....	39
3.5. Características morfológicas .....	40
3.5.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	40
3.6. Características composicionales .....	42
3.6.1. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) .....	42
3.7. Características ópticas .....	44
3.7.1. Espectroscopia UV-Vis.....	44
3.8. Características eléctricas.....	45
3.8.1. Efecto Hall .....	45
4. Hipótesis .....	47
5. Objetivos .....	47
5.1. Objetivo general.....	47
5.2. Objetivos específicos.....	47
6. Metodología .....	48
6.1. Materiales .....	48
6.2. Procedimientos experimentales.....	48
6.2.1. Limpieza de sustratos.....	48
6.2.2. Celdas solares con la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe.....	49

6.2.3. Tratamiento térmico rápido (RTP) en películas delgadas de ZnTe:N....	52
6.2.4. Tratamiento térmico rápido (RTP) en celdas solares con la heteroestructura CdTe/ZnTe:N.....	54
6.2.5. Depósito de películas delgadas de $Sb_xTe_y$ .....	56
6.2.6. Técnicas de caracterización para las muestras de $Sb_xTe_y$ y $Sb_2Te_3$ .....	57
7. Discusión de resultados.....	59
7.1. Tratamiento térmico rápido (RTP) a películas de ZnTe:N depositadas a través de un sistema de erosión catódica a RF.....	59
7.1.1. Características eléctricas.....	59
7.2. Influencia del RTP en dispositivos solares CdS/CdTe/ZnTe:N.....	60
7.3. Películas de $Sb_xTe_y$ depositadas a través de un sistema de erosión catódica a RF variando el flujo de Ar.....	63
7.3.1. Caracterización estructural.....	63
7.3.2. Caracterización morfológica.....	71
7.3.3. Caracterización óptica.....	73
7.3.4. Caracterización eléctrica.....	76
7.4. Películas de $Sb_xTe_y$ obtenidas por erosión catódica a RF con diferentes temperaturas de sustrato.....	79
7.4.1. Caracterización estructural.....	79
7.4.2. Caracterización morfológica.....	86
7.4.3. Caracterización óptica.....	88
7.4.4. Caracterización eléctrica.....	89
7.5. Películas de $Sb_2Te_3$ obtenidas por erosión catódica a RF con diferente potencia.....	91
7.5.1. Caracterización estructural.....	91
7.5.2. Caracterización óptica.....	96
7.5.3. Caracterización eléctrica.....	97

8. Conclusiones .....99

9. Referencias.....101



## Índice de tablas

Tabla 6.1. Reactivos para el CdS por CBD y su respectiva concentración molar, volumen y masa.....	50
Tabla 6.2. Concentración y volúmenes de las soluciones de $MgCl_2$ y $HNO_3:H_3PO_4$ . .....	52
Tabla 6.3. Parámetros establecidos en un equipo de erosión catódica a RF para el depósito de películas de ZnTe:N. ....	52
Tabla 6.4. Parámetros para el RTP en películas de ZnTe:N. ....	53
Tabla 6.5. Condiciones de crecimiento para películas de $Sb_xTe_y$ mediante erosión catódica a RF.....	57
Tabla 7.1. Parámetros eléctricos de las películas de ZnTe:N con tiempos de RTP desde 8 s a 20 s. Se incluye una sin RTP para mejor análisis comparativo. ....	59
Tabla 7.2. Parámetros eléctricos de los dispositivos solares ZnTe:N-sin/RTP y ZnTe:N-RTP15s.....	61
Tabla 7.3 Constantes de red, tamaño de cristalito, microestrés, densidad de dislocaciones, espesor y tasa de crecimiento de las muestras de $Sb_xTe_y$ con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm. ....	67
Tabla 7.4. Concentraciones atómicas de Sb y Te de las muestras de $Sb_xTe_y$ obtenidas a través de un sistema de erosión catódica a RF con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm.....	70
Tabla 7.5. Resultados del efecto Hall de las muestras de $Sb_xTe_y$ depositadas en un sistema de erosión catódica a RF con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm. .....	78
Tabla 7.6. Constantes de red, tamaño de cristalito, microestrés, densidad de dislocaciones, espesor y tasa de crecimiento de las muestras de $Sb_xTe_y$ obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C. ....	82
Tabla 7.7. Concentraciones atómicas de Sb y Te de las muestras de $Sb_xTe_y$ obtenidas a través de un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C.....	85

Tabla 7.8. Resultados del efecto Hall de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas a través de un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C. ....91

Tabla 7.9. Constantes de red, tamaño de cristalito, microestrés, densidad de dislocaciones, espesor y tasa de crecimiento de las muestras de  $Sb_2Te_3$  obtenidas a través de un sistema de erosión catódica a RF a 40 W y temperaturas de sustrato de 300, 350 y 400 °C. ....93

Tabla 7.10. Resultados de efecto Hall de las muestras de  $Sb_2Te_3$  obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF a 40 W y temperaturas de sustrato de 300, 350 y 400 °C.....98

## Índice de figuras

Figura 1.1. Gasto eléctrico en el mundo desde 1980 al 2021 .....	3
Figura 1.2. Fuentes para la obtención de electricidad .....	4
Figura. 1.3. Tendencia y pronóstico del crecimiento de la producción mundial de gas natural.....	5
Figura 1.4. Generación de electricidad por tipo de energía y escenario .....	6
Figura 1.5. Imagen representativa de un dispositivo solar de CdTe en disposición tipo superestrato. ....	8
Figura 1.6. Esquema ilustrativo que representa la barrera de potencial Shottky-Mott producida en la unión metal-semiconductor. ....	9
Figura 1.7. Imagen representativa de la alineación de las bandas de energía para el dispositivo CdTe/ZnTe:N/metal.....	10
Figura 1.8. Imagen representativa de la alineación energética para el dispositivo CdTe/Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /metal. ....	12
Figura 2.1. Celda solar fabricada por Takamoto en 1997 .....	14
Figura 2.2. Ilustración representativa del acoplamiento energético n-i-p fabricado en 1988.....	16
Figura 2.3. Dispositivo fotovoltaico producido por First solar [40]. ....	18
Figura 2.4. Disposición de un dispositivo fotovoltaico CdS/CdTe con una capa integrada de Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	20
Figura 3.1. Ilustración representativa para una unión p-n simple que muestra la interacción de fotones y el efecto de que produce en la separación de cargas .....	22
Figura 3.2. Celdas solares basadas en tipo rejilla metálica o contacto frontal transparente.....	22
Figura 3.3. Ilustración esquemática de (a) material de tipo p y n antes de la formación de la unión y (b) después de la formación de la unión p-n.....	23
Figura 3.4. Ilustración representativa de las bandas energía en la homounión p-n y su mecanismo de actividad fotovoltaica.....	24

Figura 3.5. Representación ilustrativa de las de bandas de energía (a) previo al equilibrio y (b) después del equilibrio energético M/S.....	27
Figura 3.6. Curva ideal I-V para dispositivo fotovoltaico bajo iluminación .....	32
Figura 3.7. Imagen representativa de las interacciones que podrían ocurrir después del impacto ion-blanco .....	34
Figura 3.8. Sistema de erosión catódica a radiofrecuencia con magnetrón.....	36
Figura 3.9. Esquema ilustrativo de un arreglo de un equipo de rayos X.....	38
Figura 3.10. El fundamento básico en la DRX muestra interferencia constructiva cuando se cumple la ley de Bragg.....	39
Figura 3.11. Transiciones Raman en forma esquemática. a) interacción Rayleigh, b) interacción Raman Stokes y c) dispersión Raman antiStokes .....	40
Figura 3.12. Diagrama esquemático de un SEM .....	41
Figura 3.13. Diagrama típico que ilustra la producción de tres señales diferentes dentro del volumen de la muestra como resultado de la interacción muestra-electrón .....	42
Figura 3.14. Ilustración representativa de las interacciones resultantes en el proceso de EDS .....	43
Figura 3.15. Esquema ilustrativo que muestra los componentes principales de un espectrofotómetro UV-Vis.....	44
Figura 3.16. a) Paso de corriente a través de un conductor y b) aplicación de un campo magnético a un conductor derivando la producción de un voltaje.....	46
Figura 6.1. Condiciones de crecimiento para las películas de ZnO, CdS y CdTe..	50
Figura 6.2. Arreglo esquemático de un sistema de CBD para el depósito de CdS. ....	50
Figura 6.3. Arreglo esquemático de un sistema de CSS para el depósito de CdTe. ....	51
Figura 6.4. Sustrato de vidrio con mascarilla para la obtención de 9 películas delgadas de ZnTe:N. ....	54

Figura 6.5. Arreglo de los dispositivos solares fabricados. ....	55
Figura 6.6. Arreglo esquemático de un sistema de evaporación térmica para el depósito de Cu/Au. ....	56
Figura 7.1. Curvas J-V para las celdas ZnTe:N-sin/RTP y ZnTe:N-RTP15s. ....	62
Figura 7.2. Patrones de DRX de las películas delgadas de $Sb_xTe_y$ obtenidas a través de un sistema de erosión catódica a RF con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm. ....	64
Figura 7.3. Espectros Raman de las películas delgadas de $Sb_xTe_y$ obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm. ....	69
Figura 7.4. Micrografías SEM de las muestras de $Sb_xTe_y$ obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm.....	72
Figura 7.5. Modelo de zonas estructurales de Thornton.....	73
Figura 7.6. a) Espectros de transmitancia y b) estimaciones del ancho de banda prohibida de las muestras de $Sb_xTe_y$ depositadas en un sistema de erosión catódica a RF con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm.....	74
Figura 7.7. a) Densidad de huecos, movilidad y b) resistividad de las muestras de $Sb_xTe_y$ depositadas en un sistema de erosión catódica a RF con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm.....	78
Figura 7.8. Difractogramas de las muestras de $Sb_xTe_y$ obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C.....	80
Figura 7.9. Espectros Raman de las muestras de $Sb_xTe_y$ obtenidas a través de un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C. ....	84
Figura 7.10. Imágenes SEM de las muestras de $Sb_xTe_y$ obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C.....	86
Figura 7.11. a) Espectros de transmitancia y b) estimaciones del ancho de banda de las muestras de $Sb_xTe_y$ obtenidas a través de un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C. ....	89

Figura 7.12. a) Densidad de huecos, movilidad y b) resistividad de las muestras de $Sb_xTe_y$ obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C.....	90
Figura 7.13. Difractogramas de las muestras de $Sb_2Te_3$ obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF a 40 W y temperaturas de sustrato de 300, 350 y 400 °C..	92
Figura 7.14. Espectros Raman de las muestras de $Sb_2Te_3$ obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF a 40 W y temperaturas de sustrato de 300, 350 y 400 °C. ....	95
Figura 7.15. Espectros de transmitancia de las muestras de $Sb_2Te_3$ obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF a 40 W y temperaturas de sustrato de 300, 350 y 400 °C.....	96
Figura 7.16. a) Densidad de huecos, movilidad y b) resistividad de las muestras de $Sb_2Te_3$ obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF a 40 W y temperaturas de sustrato de 300, 350 y 400 °C.....	98

### **Declaración de responsabilidad del estudiante**

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética, y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras. Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento



---

Nicolás Enrique Vázquez Barragán

## Resumen

La tecnología CdS/CdTe presenta un gran inconveniente debido a la formación de la barrera de Shottky-Mott, la cual limita la eficiencia del dispositivo fotovoltaico. Una alternativa para aminorar sus efectos es mediante la adición de una película semiconductor tipo p+ entre el CdTe y el contacto posterior del dispositivo. Por este motivo, el objetivo de esta tesis doctoral se centró en el crecimiento de películas delgadas de ZnTe:N y Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> para ser utilizadas como capas tipo p+. Se fabricaron dispositivos solares con la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe/ZnTe:N/Cu-Au para evaluar el efecto que tuvo el tratamiento térmico rápido (RTP) sobre la capa ZnTe:N y por ende en la eficiencia del dispositivo. Se demostró que un RTP aplicado a la capa ZnTe:N mejoró en un 2% el rendimiento. Películas delgadas de Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> se depositaron en un sistema de erosión catódica a radiofrecuencia (RF) modificando el flujo de argón, temperatura de sustrato y potencia de RF. Se realizaron caracterizaciones estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas de Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> para identificar los parámetros apropiados de crecimiento. La caracterización estructural reveló que variaciones en el flujo de argón favorecen el crecimiento de películas de Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> con una estructura predominantemente de Te hexagonal e incluso una mezcla de fases de Te hexagonal y Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, mientras que incrementos en la temperatura de sustrato suprimen la formación de Te hexagonal y propician la formación del compuesto Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. El estudio morfológico demostró que una temperatura de crecimiento de 400 °C favorece la presencia de granos bien definidos sobre la superficie. La caracterización óptica permitió determinar que una temperatura de crecimiento de 400 °C resultó en una muestra de Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> con una transmitancia relativamente baja de 3%. La caracterización eléctrica mostró que los mejores valores de densidad de huecos, movilidad y resistividad de las películas de Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> se obtienen con una temperatura de sustrato de 400 °C. Se determinó que las condiciones favorables para el crecimiento de películas de Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> en un sistema de erosión catódica a RF son un flujo de argón de 2.5 sccm, una temperatura de sustrato de 400 °C y una potencia de RF de 30 W.

**Palabras clave:** Celdas solares, CdS/CdTe, ZnTe:N, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, semiconductores.



## Abstract

CdS/CdTe technology has a major drawback due to the formation of the Shottky-Mott barrier, which limits the efficiency of the photovoltaic device. An alternative to reduce its effects is adding a p+ type semiconductor film between the CdTe and the rear contact of the device. For this reason, this PhD thesis focused on the growth of ZnTe:N and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films to be used as p+-type layers. Solar devices with the ZnO/CdS/CdTe/ZnTe:N/Cu-Au heterostructure were fabricated to evaluate the effect of rapid thermal processing (RTP) on the ZnTe:N layer and the device efficiency. An RTP applied to the ZnTe:N layer was shown to improve the performance by 2%. Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> thin films were deposited in a radio frequency (RF) sputtering system by varying the argon flow rate, substrate temperature and RF power. Structural, morphological, optical and electrical characterizations of the Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> films were performed to identify the appropriate growth parameters. The structural characterization revealed that variations in the argon flow rate favor the growth of Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> films with a predominantly hexagonal Te structure and even a mixture of hexagonal Te and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> phases, while increases in the substrate temperature suppress the formation of hexagonal Te and favor the formation of the Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> compound. The morphological study showed that a growth temperature of 400 °C favors the presence of well-defined grains on the surface. Optical characterization allowed determining that a growth temperature of 400 °C resulted in a Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> sample with a relatively low transmittance of 3%. Electrical characterization showed that the best values of hole density, mobility and resistivity of Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> films are obtained at a substrate temperature of 400 °C. Favorable conditions for the growth of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films in an RF sputtering system were determined to be an argon flow of 2.5 sccm, a substrate temperature of 400 °C and an RF power of 30 W.

**Keywords:** Solar cells, CdS/CdTe, ZnTe:N, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, semiconductors.

## 1. Introducción

El incremento de la población aunado al deseo de progresar social y económicamente ha llevado a crear una sociedad más industrializada y con una gran necesidad tecnológica, teniendo como consecuencia, un aumento en el consumo energético alrededor del mundo sin precedentes. Dicho panorama puede describirse con el gasto eléctrico mundial. El gasto eléctrico global desde el año 1980 hasta 2021 se muestra en la Figura 1.1, el cual ha seguido una tendencia exponencial causado por el continuo aumento de la población. De acuerdo con los últimos datos reportados por la Administración de la Información Energética de EE. UU., en el año 2021 el gasto de electricidad mundial alcanzó la cifra de 25,353 TWh, un incremento del 5% respecto al año anterior, (refiérase a la Figura 1.1) [1].

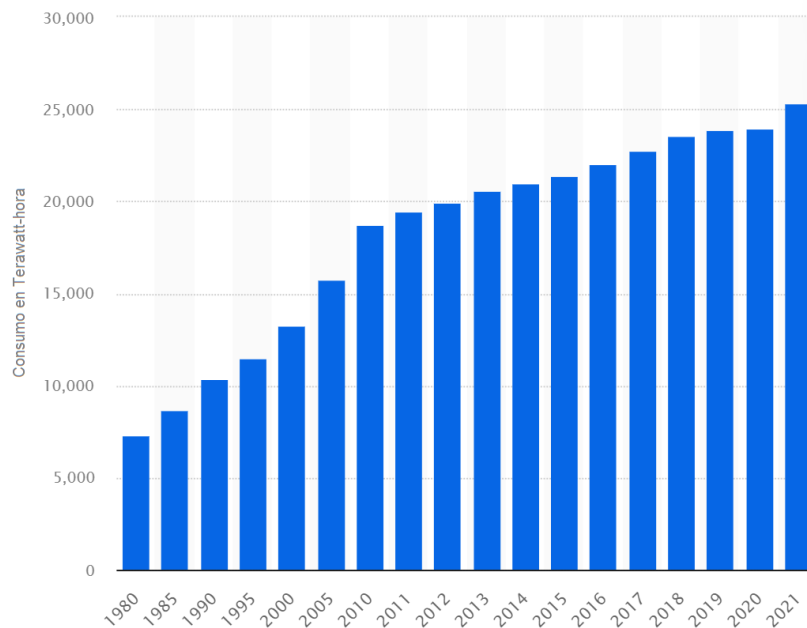


Figura 1.1. Gasto eléctrico en el mundo desde 1980 al 2021 [1].

Sin embargo, la Figura 1.2 muestra que la generación de electricidad alrededor del mundo proviene en gran medida de fuentes fósiles representando el

67%, siendo generada principalmente a partir de gas natural y carbón, las cuales contribuyeron con 777 TWh y 674 TWh en el año 2021, respectivamente. Las reservas de fuentes fósiles no serán suficientes para cumplir con las demandas de energía que el mundo requerirá en los años venideros. Su gasto apresurado e indiscriminado ha llevado a exacerbar el efecto invernadero, desembocando en un incremento del calentamiento global. Entonces, es una tarea impostergable el tomar acciones inmediatas para disminuir su consumo, aminorar el impacto que tiene sobre el ambiente y procurar el uso ascendente de energías limpias [2].

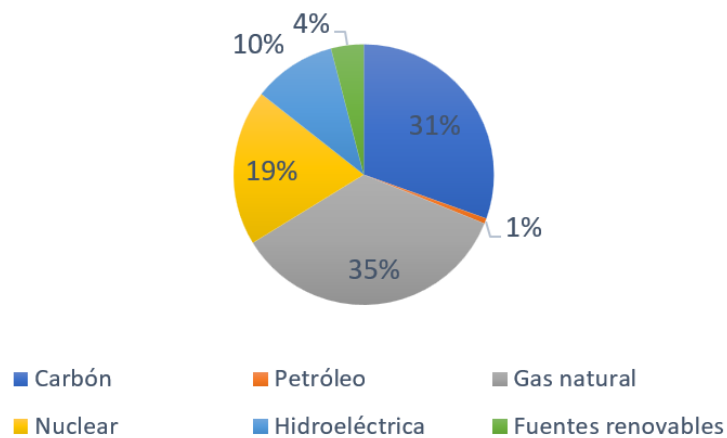


Figura 1.2. Fuentes para la obtención de electricidad [2].

El empleo de energías no convencionales debe ser labor impostergable, no solo en nuestro país, sino en países con gran consumo energético. Debe convertirse en una prioridad para su futuro energético, lo que tendrá un resultado social favorable dentro las comunidades en naciones que opten por tomar esta postura. Dado que la producción de electricidad depende primariamente del gas natural, la Figura 1.3 muestra que la obtención de este hidrocarburo se ha intensificado gradualmente a partir de comienzos del siglo pasado y se espera que el pico de producción se alcance en el año 2060. A partir de ese año, se pronostica que la

obtención este combustible no renovable comience a disminuir paulatinamente hasta su completo agotamiento. Las reservas de gas natural, conforme a un análisis del Servicio Geológico de EE. UU., superan los  $800 \times 10^{12} \text{ m}^3$  y se espera que se exploten durante unos 250 años con la capacidad de producción actual [3]. En ese sentido, es urgente priorizar el uso de energías alternativas y de esta manera se racionaliza el consumo de las fuentes no renovables.

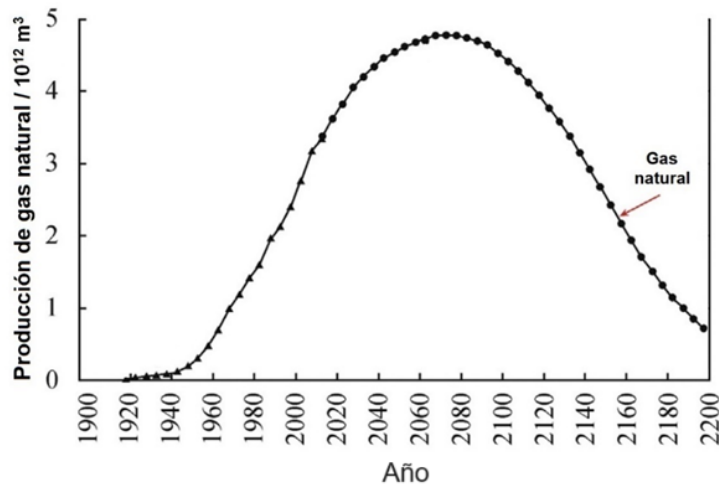


Figura. 1.3. Tendencia y pronóstico del crecimiento de la producción mundial de gas natural [3].

Dentro del ámbito de las energías alternativas se destaca principalmente la energía que se aprovecha mediante el sol, debido a que ésta suministra a la tierra una cantidad de energía 10,000 veces mayor a la que consume la humanidad en un día entero. De esta manera, se puede visualizar el panorama energético que posee la energía solar y que puede contribuir con el requerimiento energético mundial. Por otro lado, se puede decir que la energía solar es la causante de algunas otras fuentes de energías no convencionales dentro de las que destacan la energía eólica, mareomotriz entre otras. Debido a que el potencial solar promueve la formación de fenómenos climatológicos alrededor del mundo, como las variaciones de lluvia y viento conforme a la latitud del globo terrestre, lo cual fomenta flujos y corrientes.

Por ello, es posible decir que la energía emanada por el sol es imprescindible ya que resulta en algunos otros tipos de energías alternativas [4]. Además, se pueden resumir varias ventajas que posee esta la energía solar: (i) es un recurso prácticamente inagotable, (ii) se puede generar electricidad mediante paneles solares, (iii) se puede utilizar para calentar agua o adecuar espacios con calor mediante sistemas que almacenen el calor y (iv) se modera el gasto de los recursos no renovables.

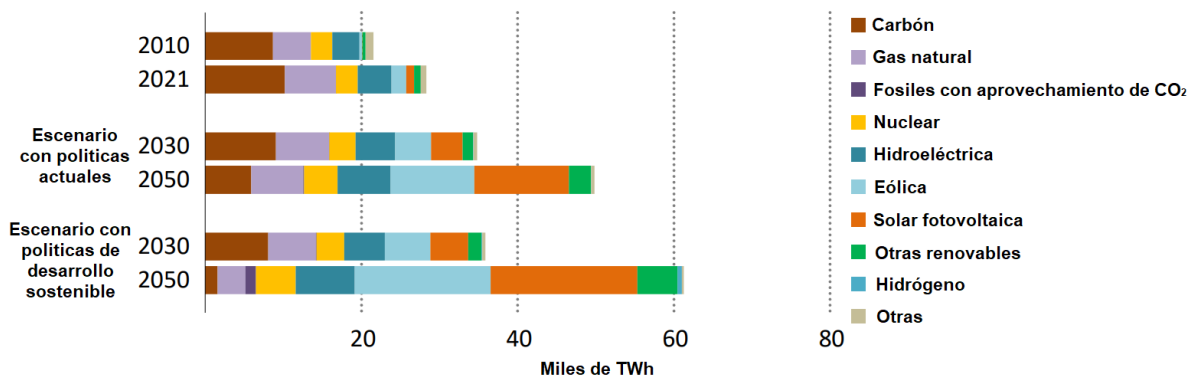


Figura 1.4. Generación de electricidad por tipo de energía y escenario [5].

En la Figura 1.4 se puede observar que desde el año 2010 al 2021, la obtención de electricidad ha provenido principalmente de los recursos tradicionales de energía (gas natural y carbón) como anteriormente se estableció en la Figura 1.2. Sin embargo, las energías renovables han pasado de contribuir 500 TWh en el 2020 a alcanzar un récord de más de 8 000 TWh en 2021, impulsadas principalmente por el aumento de la energía solar fotovoltaica y eólica. Asimismo, se establecen dos escenarios que contemplan predicciones hasta el año 2050, divididas por tipo de fuente de energía para la producción de electricidad. Para el primer panorama, se continúan con las políticas actuales, en el cual se puede observar que los combustibles fósiles continuarán teniendo contribución significativa, no obstante, la generación a partir de fuente alternas serán las que

más contribuyan a la producción de electricidad, aumentando desde un 43% para el 2030 a un 65% para el 2050 [5]. Ahora bien, para las políticas con un desarrollo sostenible, en el 2050 las protagonistas serán la energía solar fotovoltaica, seguido por la eólica, mientras que las fuentes no renovables llegarán un mínimo histórico en cuanto a su aportación eléctrica mundial. Hoy en día, el campo fotovoltaico se ha explotado significativamente para la obtención de electricidad. Pese a que no ha tenido el despunte esperado debido a que aún existe dificultad para desarrollar paneles solares con una excelente eficiencia y que puedan competir directamente con los combustibles fósiles, es decir, gran parte de la luz recibida no es posible transformarse completamente en electricidad. Es por ello, que en el mundo contemporáneo su plena aplicación avanza en cierta lentitud. No obstante, en los años venideros, la reducción en los costos de fabricación para dispositivos fotovoltaicos generará un proceso de transición paulatino, convirtiéndola en la fuente de energía líder y de menor costo [5], [6]. Por este motivo, se espera que para un futuro próximo la tecnología solar fotovoltaica sea la que más contribuya a la generación eléctrica mundial, tal y como se describió a partir de la Figura 1.4 para un escenario sostenible. La tecnología fotovoltaica actual se fundamenta en dispositivos fabricados con silicio. Este elemento es el más empleado para la producción de módulos fotovoltaicos acaparando más del 55% mercado, principalmente para uso residencial y comercial. Desafortunadamente, la fabricación de celdas solares con silicio presenta ciertas desventajas como (i) su alto costo de procesamiento debido a la dificultad que existe en la preparación de silicio industrial de alto grado, (ii) la necesidad de requerir cientos de micrómetros para absorber gran parte del espectro electromagnético, derivado de su bajo coeficiente de absorción, (iii) retrasos en su producción debido a la alta demanda, (iv) pronta degradación del dispositivo solar en comparación con módulos basados en otros compuestos. Por esta razón, el sendero de la investigación científica y proceso tecnológico se han canalizado a la utilización de materiales que tengan un mejor desempeño para el aprovechamiento de la energía solar [7], [8].

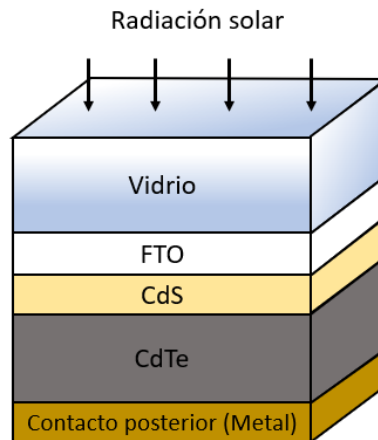


Figura 1.5. Imagen representativa de un dispositivo solar de CdTe en disposición tipo superestrato.

En las últimas décadas, celdas solares con CdTe han captado el interés porque se consideran materiales sumamente prometedores para la generación de electricidad, gracias a sus excelentes propiedades físicas. La tecnología fotovoltaica de telururo de cadmio (CdTe) es caracterizada por tener muchas ventajas frente a la tecnología tradicional de silicio, ya que el CdTe tiene un mayor coeficiente de absorción y mejor conductividad eléctrica. Por otro lado, la fabricación de CdTe no requiere de instalaciones con microelectrónica compleja, haciéndola menos costosa. Su asequibilidad no solo proviene de ello, sino también por el bajo costo del sustrato sobre el cual se deposita y que suele ser vidrio, una película de polímero o una lámina metálica. Comúnmente el dispositivo solar basado en CdTe, es producido en su arreglo tipo superestrato [9], cuya estructura presenta menores costos de manufactura (véase Figura 1.5) [10]. Paneles solares basados en CdTe ya se han logrado fabricar para su aplicación a nivel de generación eléctrica. Dichos módulos se caracterizan por poseer una durabilidad excepcional, la cual implica que los hace aptos para operar en variadas condiciones climáticas, con una duración de hasta 20 años. En las pruebas de campo, los paneles solares basados en CdTe

demonstraron una eficiencia del 17%, que es comparable a los paneles basados en silicio. De acuerdo con la compañía First Solar, empresa dedicada la fabricación de módulos de CdTe, los módulos de CdTe podrán ser capaces de lograr una eficiencia del 24% en dos años a nivel laboratorio y del 19% en condiciones reales en los tres años siguientes [11].

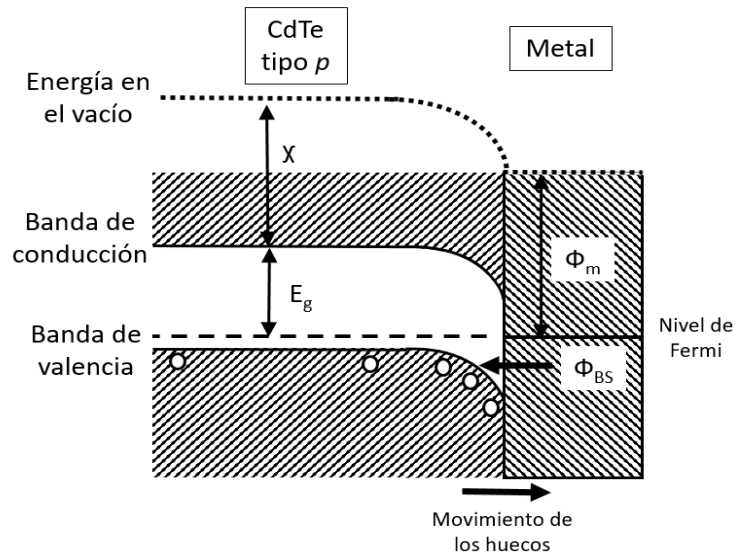


Figura 1.6. Esquema ilustrativo que representa la barrera de potencial Shottky-Mott producida en la unión metal-semiconductor.

No obstante, la tasa de conversión de dispositivos solares con CdTe se ha visto limitada a causa de relativamente elevada afinidad electrónica que caracteriza a la capa absorbente CdTe ( $\chi=4.5$  eV), y como consecuencia se obtiene una alta función trabajo (5.7 eV), lo cual propicia la formación de una barrera de potencial denominada como barrera de Shottky-Mott ( $\Phi_{BS}$ ) generada en la unión CdTe-metal (contacto posterior). Este desfavorable fenómeno impide que las cargas positivas pueden ser ocupadas por electrones provenientes desde el metal, fungiendo como una trampa de cargas positivas, propiciando excesiva recombinación. De esta manera, se afecta el flujo de la corriente en el dispositivo y por ende se limita la



eficiencia. La Figura 1.6 representa ilustrativamente las bandas de energía producidas a partir de la unión metal-semiconductor, donde se observa la deflexión de la banda valencia en la región cercana al metal, cuyo doblamiento es conocido como la barrera de Shottky-Mott [12]. Para suprimir los efectos negativos de esta barrera de potencial, es imperativo utilizar un metal que cuya principal característica sea una función de trabajo superior a la del semiconductor CdTe (5.7 eV). Este valor energético se obtiene de sumar el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) con su afinidad electrónica. El único metal disponible con dicha característica es el platino con 6.2 eV, pero dado que es material sumamente costoso, no lo hace factible. Entonces, la formación de este fenómeno físico es inevitable [12].

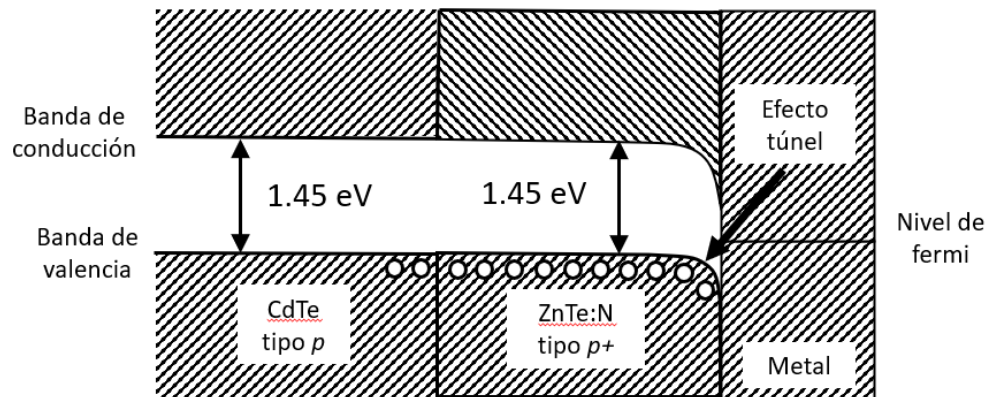


Figura 1.7. Imagen representativa de la alineación de las bandas de energía para el dispositivo CdTe/ZnTe:N/metal.

Una propuesta viable para solucionar las desventajas de este problema es añadir una capa delgada intermedia entre el contacto metálico y el semiconductor CdTe, comúnmente conocida como capa buffer. Dicho material debe de ser un semiconductor tipo  $p+$ , es decir, su principal característica radica en que debe tener una alta concentración de cargas positivas, además debe poseer una función trabajo mayor a la del semiconductor CdTe, para eludir la contribución de un

potencial energético extra entre ambos semiconductores. Dos materiales que cumplen que con estas propiedades son los semiconductores telururo de zinc impurificado con nitrógeno (ZnTe:N) y el telururo de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ). El semiconductor ZnTe:N ha demostrado ser un candidato prometedor para ser utilizado como capa buffer debido, no solamente a su alta densidad de huecos ( $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) y su elevada función trabajo (5.8 eV), sino también a su  $E_g$ , similar a la del CdTe, facilitando la alineación de las bandas energéticas entre ambos semiconductores. Este alineamiento permite el flujo de cargas con mayor facilidad. La inserción de ZnTe:N incrementa la probabilidad de que electrones puedan ocupar cargas positivas en él, mediante el fenómeno cuántico conocido como efecto túnel y así contribuir al flujo de la corriente en el dispositivo solar (véase Figura 1.7). Además, de tener baja resistividad y brindar estabilidad química a la celda solar [12]. No obstante, un procedimiento conocido como procesamiento térmico rápido o Rapid Thermal Processing (RTP) por su denominación en inglés, aplicado a la capa de ZnTe:N, es de suma importancia porque promueve la formación de una bicapa entre el ZnTe y el CdTe, la cual consiste en una región desordenada en contacto con el CdTe, caracterizada por una interdifusión significativa de Cd-Zn. Además, se produce un incremento del tamaño de cristalito en el semiconductor ZnTe. En consecuencia, se mejoran las propiedades eléctricas de la celda, conllevando a un aumento en la eficiencia de conversión [13]. Por ello, uno de los objetivos específicos de este trabajo se enfoca en el crecimiento de películas de ZnTe:N y el posterior estudio del RTP sobre la influencia del dispositivo fotovoltaico basado en CdS/CdTe/ZnTe:N.

Por otro lado, de acuerdo con estudios previos [10], [14], [15], [16], el semiconductor  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ha sido considerado un material favorable para ser adicionado como capa buffer tipo  $p+$ , debido a sus excelentes propiedades físicas como su baja resistividad ( $10^{-2}$ – $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ), a su estrecho ancho de banda prohibida ( $\sim 0,2$ – $0,3 \text{ eV}$ ), alta función de trabajo (5.12–5.8 eV), alta densidad de huecos ( $10^{20}$ – $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) y estabilidad a largo plazo. Por ende, utilizar un espesor cercano a los

100 nm es necesario para que se dé el fenómeno del efecto túnel entre la interfaz metálica y este semiconductor, proceso descrito anteriormente [16]. En la Figura 1.8, se puede apreciar una ligera discontinuidad entre las bandas de valencia del CdTe y  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Sin embargo, según Hu y colaboradores, esta diferencia energética no influye en la circulación de los huecos [17].

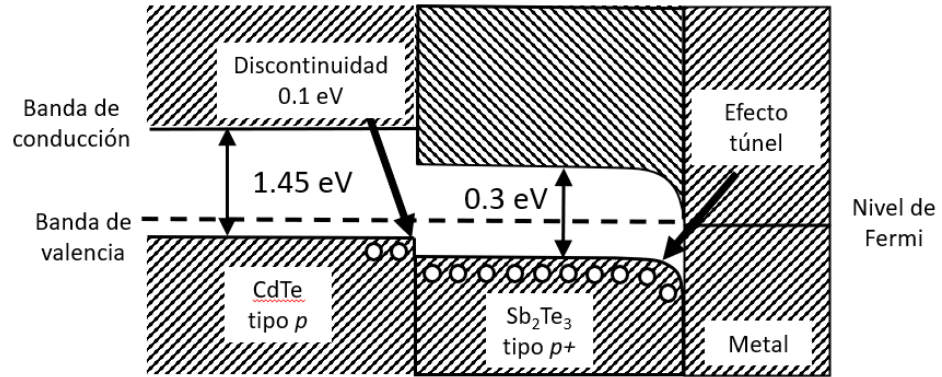


Figura 1.8. Imagen representativa de la alineación energética para el dispositivo CdTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/metal.

La meta general de esta investigación fue crecer materiales semiconductores de ZnTe:N y  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  en la tecnología de película delgada por medio del método de erosión catódica a radiofrecuencia, para posteriormente ser incorporados en celdas solares con la heteroestructura CdS/CdTe, con propósito comparativo y de estudiar su desempeño en dichos dispositivos. El rumbo de la investigación para los dispositivos solares de interés dentro de este trabajo se ha orientado a crear dispositivos semitransparentes debido a que estos dispositivos fotovoltaicos, podrán incorporarse como ventanas fotovoltaicas en edificios y viviendas o integrarse como techos panorámicos en automóviles, debido a sus relativos bajos valores de espesor que tienen, actuando como una especie de entintado, el cual generaría electricidad [18].

## 2. Antecedentes

### 2.1. Avances históricos en el rendimiento de dispositivos basados en CdS/CdTe

El estudio de dispositivos fotovoltaicos empleando al semiconductor CdTe se ha hecho por más de 70 años. Desde los años 50, ya se tenía noción de las propiedades optoelectrónicas del CdTe que lo hacían ver como un candidato ideal en el campo de la conversión fotovoltaica, dentro de ellas se encuentran su energía de ancho de banda prohibida de 1.45 eV, el cual representa absorción solar en toda la región de la radiación electromagnética visible. Además, tiene un alto coeficiente de absorción, excelente estabilidad termodinámica, y crece naturalmente con defectos estequiométricos que le conceden su conductividad tipo  $p$  (vacancias de Cd) [19].

En esta sección se abarcarán las contribuciones más relevantes hechas por la comunidad científica sobre el mejoramiento de los dispositivos solares de CdS/CdTe durante las últimas décadas. La primera celda solar fabricada con la heterounión antes descrita tuvo una eficiencia del 5% durante la década 1970. Sin embargo, dadas las excelentes cualidades físicas que poseen, el rumbo de la investigación se dirigió a mejorar el desempeño de estos dispositivos, llevando a optar por celdas solares de CdS/CdTe en la configuración de superestrato, ya que este arreglo demostró un mejor desempeño. En la década de 1980, Chu y colaboradores [20] reportaron que luego de depositar la capa de CdS se debe aplicar una limpieza debido a la formación de óxidos y contaminantes que se encuentran en el ambiente, para ello se le aplicó un tratamiento térmico en ambiente de hidrogeno a 400 °C antes de depositar el CdTe. Lo anterior llevo a un incremento en la eficiencia, alcanzando un 10.5%. En el año de 1994, se logró una eficiencia del 15.8%. La eficiencia anterior fue obtenida a través de depositar al semiconductor CdTe por una técnica de baja costo denominada depósito en espacio cercado o mejor conocida como CSS. Se utilizó un contacto posterior de pasta de grafito, lo

que resultó en un incremento de sus parámetros eléctricos, impactando directamente en el rendimiento solar [21]. Años más tarde en 1996, se estudió a profundidad el efecto del tratamiento térmico (TT) con  $\text{CdCl}_2$  sobre el CdTe. Se demostró que la activación con  $\text{CdCl}_2$  en la estructura ITO/CdS/CdTe+TT/Au incrementó las propiedades eléctricas de la celda solar, debido a una reducción en la tasa de recombinación interfacial CdS/CdTe, lo cual resultó en un porcentaje de desempeño del 10% [22]. El trabajo antes mencionado se convertiría en un punto de primordial importancia para trabajos que se realizaron después. En 1997, Takamoto y colaboradores [23] demostró que el tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$  promueve una interdifusión de las capas CdS/CdTe, lo cual produce la formación de una bicapa de  $\text{CdS}_{1-y}\text{Te}_y/\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ , además de recrystalizar al CdS y al CdTe incrementando su tamaño de grano. Estos efectos derivados resultaron en una reducción de defectos y un mejor arreglo atómico en la interfaz CdS/CdTe. Además, para ese momento, ya se había estudiado que una mínima capa de cobre sobre el CdTe llevaba a un incremento en las propiedades eléctricas del dispositivo solar. Estas características llevaron a que se lograra una eficiencia del 15.4%.

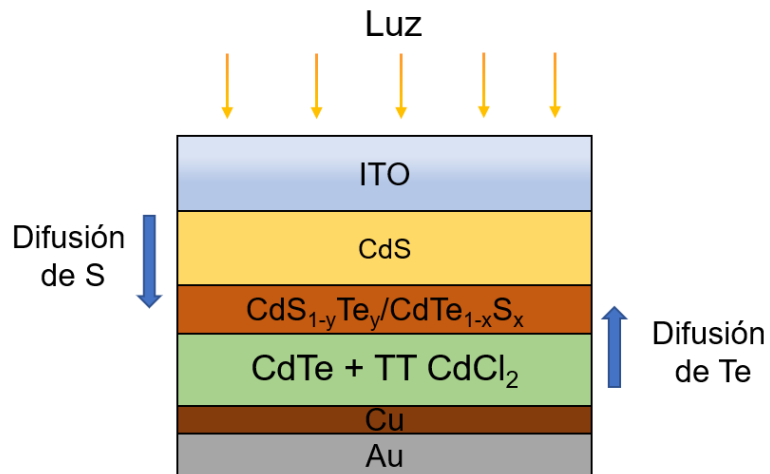


Figura 2.1. Celda solar fabricada por Takamoto en 1997 [23].

Durante el año 2001, Jahn y colaboradores [24] publicaron un estudio donde el CdTe se depositó a una temperatura de 630 °C por medio del método de CSS dando un espesor de 6-8  $\mu\text{m}$ , aunado a un tratamiento de activación con  $\text{ClCd}_2$  a 415 °C. Además, se utilizó como contacto posterior una heterounión de grafito con plata, reemplazándose el ya común contacto posterior de cobre-oro. Esta configuración dio a lugar a una eficiencia del 14.1%. En años posteriores, el uso del tratamiento con  $\text{CdCl}_2$  sobre el CdTe se convirtió en un estándar para el procesamiento de este tipo de celdas y el método de crecimiento para el CdTe por medio de CSS fue estudiado ampliamente, lográndose eficiencias récord por este método. Por ello, en los años posteriores, los investigadores se enfocaron en utilizar otras técnicas de crecimiento e impurificación de los materiales involucrados en estas celdas solares. También dirigieron sus esfuerzos en mejorar el desempeño del contacto frontal o TCO (Transparent Conducting Oxide) por sus siglas en inglés, buscando alternativas con más asequibles al ITO como el  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  y el  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , los cuales tenían propiedades optoelectrónicas similares [25]. En el 2004, Wu [25] empleo una estructura de estructura de  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4/\text{ZnSnO}_x$  como contacto frontal, reemplazando al ya también típico  $\text{SnO}_2$ , junto una capa de CdS impurificado con oxígeno. Este arreglo en configuración superestrato permitió llegar a una eficiencia de conversión del 16.5%. Asimismo, el formar un contacto posterior óhmico estable era de gran prioridad por lo que se comenzaron a utilizar en gran medida capas buffer como el ZnTe,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , HgTe,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$ , Te/Au entre otros [10].

## **2.2. ZnTe en dispositivos solares de CdS/CdTe**

Últimamente, semiconductores compuestos por elementos de los grupos II-VI se han destacado por sus cualidades optoelectrónicas particulares y sus posibles nuevas aplicaciones en dispositivos de estado sólido [12]. El semiconductor ZnTe se ha destacado debido a su ancho de banda prohibido que oscila entre 2.22 a 2.26 eV a temperatura ambiente, lo cual ha permitido que sea usado ampliamente para dispositivos fotoelectrónicos de la región ultravioleta a visible, por ejemplo, en LEDs con luz verde, para la producción de moduladores electrópticos, en dispositivos

láser de infrarrojo medio, para sensores de detección y como capa buffer en dispositivos solares de CdTe [26], [27], [28]. Como se mencionó anteriormente, el rumbo de la investigación de celdas solares de CdS/CdTe se orientó a mejorar el contacto posterior debido a la problemática que estableció en la introducción de este trabajo.

En el año 1988, se introdujo una novedosa configuración denominada como n-i-p (refiérase a la Figura 2.2), en la cual se involucraba al semiconductor ZnTe. Este arreglo logró generar avances en la eficiencia de conversión en los dispositivos solares [29]. El ZnTe permitió la formación de un contacto cuasi-ohmico debido su función trabajo mayor que la del semiconductor CdTe y su elevada cantidad de portadores positivos. Además, de acuerdo con Rioux y colaboradores [30], una discrepancia mínima entre los niveles energéticos de las bandas de valencia del ZnTe y CdTe posibilitaba el flujo de cargas positivas en sentido del CdTe desde el semiconductor ZnTe. Por otro lado, el ZnTe demostró tener un efecto adicional en la estructura del dispositivo solar descrita como un Back Surface Field (BSF), el cual impedía que los electrones en su recorrido a través del CdTe se recombinaran de nuevo en el ZnTe. Estos motivos llevaron a que el dispositivo solar alcanzara una eficiencia de conversión del 10.4% [31].

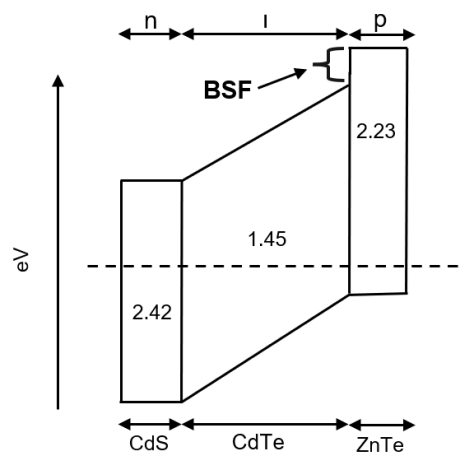


Figura 2.2. Ilustración representativa del acoplamiento energético n-i-p fabricado en 1988.

El ZnTe se ha sido impurificado con materiales como cobre y nitrógeno, con la finalidad de mejorar sus propiedades eléctricas y con ellos lograr avances en el desempeño del dispositivo fotovoltaico de CdTe. En el año 1996, Gessert y colaboradores [32] reportaron que el ZnTe podía impurificarse con Cu (ZnTe:Cu) mediante el método de erosión catódica a radiofrecuencia, mejorando sus propiedades eléctricas como reducir su resistencia eléctrica y aumentar la densidad de portadores positivos cuando se tenían concentraciones de Cu menores al 5% en porcentaje atómico, lo que resultó en incrementos de eficiencia para dispositivos de CdS/CdTe. Durante 1997, un estudio sobre celdas solares CdS/CdTe en un arreglo con la incorporación de ZnTe:Cu y un contacto metálico de Ni, llevó a obtener una eficiencia del 12.1% [33]. Una contribución bastante importante ya se estaba en busca de alternativas más económicas a la típica metalización con oro. La incorporación de una capa de ZnTe impurificada con nitrógeno (ZnTe:N) igualmente producía mejoras en celdas solares de este tipo. En el 2001, Drayton y colaboradores [34] estudiaron las propiedades de películas de ZnTe:N crecidas por medio de erosión catódica. Su trabajo reveló que se daba un incremento de las cualidades eléctricas de estas películas, particularmente en mejora de la concentración de portadores, la resistividad y la movilidad cuando se empleaba un porcentaje del 3% de N<sub>2</sub> en la atmósfera reactiva. En el 2004, Compaan y colaboradores [35] demostraron que el ZnTe:N aunado con el contacto metálico de Mo y un espesor de alrededor de una micra para el CdTe, resultó en una eficiencia del 7.14%. Este trabajo demostró que el ZnTe:N puede emplearse como un contacto posterior con cierta semitransparencia. Sin embargo, una investigación el 2007, llevada a cabo por Nowshad y colaboradores [36] reportó un modelado computacional en el que una capa menor a las 3 micras para el CdTe y una película de ZnTe en el contactor posterior podría resultar en una eficiencia del 20%. Para el año 2016, Wolden y colaboradores [13] reportaron que el novedoso método de RTP aplicado a la estructura solar CdTe/ZnTe a una temperatura de 300 °C llevó a que el dispositivo fotovoltaico alcanzará una eficiencia del 15-16%. Un incremento muy importante el desarrollo para esta clase de celdas solares. Este método promovía



una interdifusión de entre el CdTe y ZnTe elementales formando una capa interfacial de ZnCdTe [13]. En los últimos años, la compañía First Solar especializada en módulos de CdS/CdTe ha fabricado los dispositivos fotovoltaicos con la mayor eficiencia reportada. Desde el año 2019 la eficiencia se mantuvo en 21.4%, no obstante, para el año 2023, lograron obtener un porcentaje de conversión récord del 22.4% [37], [38], [39]. La Figura 2.3 exhibe un arreglo tipo superestrato dispuesto con las películas semiconductoras hecho por First Solar.

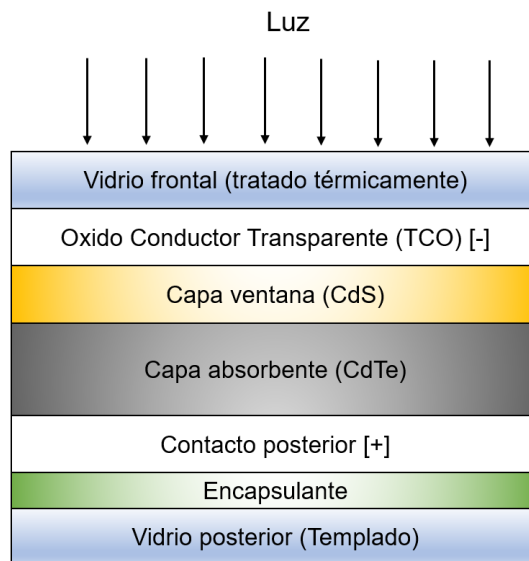


Figura 2.3. Dispositivo fotovoltaico producido por First solar [40].

### 2.3. $Sb_2Te_3$ en dispositivos solares de CdS/CdTe

$Sb_2Te_3$  es un compuesto semiconductor binario en la forma  $A_2B_3$ , y se ha utilizado ampliamente por sus propiedades termoeléctricas en sensores, dispositivos de refrigeración de estado sólido, generadores termoeléctricos y fotodiodos debido a su alto factor de mérito obtenido a temperatura ambiente. Por otro lado, el semiconductor  $Sb_2Te_3$  ha demostrado tener un impacto benéfico en dispositivos

solares de CdS/CdTe como parte del contacto posterior debido a las propiedades que se mencionaron en la sección de la introducción.

En el año 1999, Romeo y colaboradores [14] fabricaron un dispositivo que logró una eficiencia récord en su momento del 14.6%. Este innovador dispositivo involucraba una bicapa de ITO/SnO<sub>2</sub> como contacto frontal, seguido de una capa de CdS tratada térmicamente para mejorar su cristalinidad, luego una película de CdTe por CSS con su respectivo tratamiento de activación con CdCl<sub>2</sub> y finalmente un contacto posterior de Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Mo, el cual le daba estabilidad química a la celda solar, es decir, este compuesto no se difundía a través de las diferentes capas de la celda solar, lo que garantizaba una larga vida útil del dispositivo. Avances para optimizar los dispositivos solares de CdS/CdTe fueron incrementando en años siguientes. Durante el 2002, buscando encontrar diferentes alternativas a Mo y Au como metal en el contacto posterior, heterouniones de Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Ni fueron investigadas. Abken y colaboradores [41] publicaron que el utilizar una metalización de Ni en el contacto posterior resultaría en una eventual degradación de la celda fotovoltaica debido a la formación del compuesto NiTe<sub>2</sub>. Por otro lado, demostraron, que existía una mejor estabilidad al emplear Mo como metal en el contacto posterior. En el 2010, simulaciones computarizadas realizadas por el grupo de trabajo de Marin [42] involucrando una película delgada de Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> dentro de una estructura de ZnO/CdS/CdTe y un metal de Mo, resultó en una densidad de corriente 25 mA/cm<sup>2</sup> con voltaje de circuito abierto de 0.87 V. Lo anterior dio como resultado una eficiencia del 16%. Dicho arreglo fue una propuesta alentadora para celdas solares con este material como película delgada en el contacto trasero. Para el 2011, el equipo de investigación de Hu [17] estudió el diagrama de bandas para la interfaz CdTe y su implicación en el flujo de los portadores mayoritarios. Estudiaron que una diferencia energética entre las bandas de valencia de ambos de alrededor de 0.18 eV. Además, demostraron que mínima cantidad de Sb se difundía en la interfaz CdS/CdTe, donde se formaban aceptores sustitucionales en el Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, lo cual promovía un mejor flujo de cargas. Este dispositivo solar resultó en una eficiencia

del 13.1%. La eficiencia de conversión en cuanto el uso de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  continúa teniendo mejoras menores. Diferentes parámetros en el crecimiento del  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  se han modificado en buscar de seguir avanzando en este rubro. Según un estudio reciente realizado por Mendoza-Pérez y colaboradores [16] en el 2020, la adición de una fina capa policristalina de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  por erosión catódica a radiofrecuencia en dispositivos de CdS/CdTe puede mejorar su respuesta fotovoltaica hasta en un 3.5%. Esta mejora se atribuye principalmente a la alta orientación (015), una relación Sb:Te cercana a 0.5 y un tamaño de cristalito compacto de  $\sim 100$  nm. Además, la incorporación del  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  como película delgada como resultado un aumento de la eficiencia cuántica externa del 35% en el dispositivo basado en CdTe. La investigación del  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  es un tema aún en curso y se prevé que el uso del  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  contribuya de manera relevante a la estabilidad del dispositivo solar y por ende que se tenga un mayor auge en el campo de la conversión energética [43]. La configuración de la Figura 2.4 muestra un dispositivo fotovoltaico de CdS/CdTe, el cual integra una capa de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

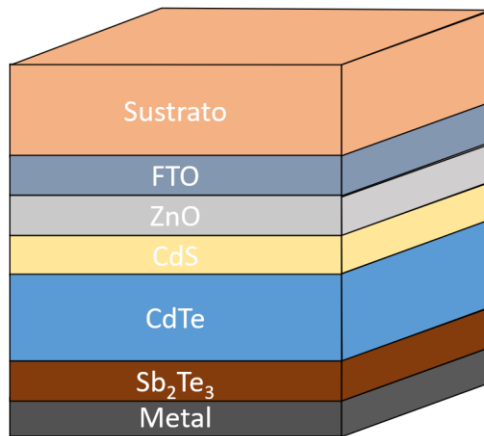


Figura 2.4. Disposición de un dispositivo fotovoltaico CdS/CdTe con una capa integrada de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Cabe mencionar, la mayor ventaja que se le ha atribuido a este semiconductor, además de mejorar las propiedades fotovoltaicas del dispositivo, es

que comúnmente se usan contactos posteriores de metales no preciosos como el molibdeno [44], lo cual genera un mayor impacto económico que al emplear los típicos contactos de cobre y oro como contacto posterior. Sin embargo, la principal diferencia entre los semiconductores ZnTe y Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, independientemente de las propiedades optoelectrónicas para cada uno, radica en la diferencia de espesores utilizados, de acuerdo con lo establecido en trabajos previos.

### **3. Conocimientos teóricos**

#### **3.1. Dispositivo fotovoltaico**

El principio de la tecnología fotovoltaica se fundamenta en la transformación de los fotones liberados por el sol en gasto eléctrico. Esta tecnología consiste en el aprovechamiento de los fotones caracterizados por una gran cantidad de energía, los cuales proveen parte de su energía a los electrones en el dispositivo solar, generando un flujo de electrones en forma de corriente continua. Los electrones son promovidos a un estado de energía superior permitiéndoles actuar como portadores de carga (corriente). La tecnología fotovoltaica requiere del uso de materiales semiconductores adecuados con propiedades fotovoltaicas. Su uso propicia la formación de una región de agotamiento, la cual se deriva de la inducción de pares electrón-hueco (e-h), siempre y cuando los fotones emanados posean un nivel de energía lo suficientemente elevado para superar la energía en la que se encuentran los electrones dentro de los semiconductores (ancho de banda). Esta generación de portadores de carga contraria (e-h) debe ser eficiente para evitar recombinación y así tener un constante movimiento de partículas negativas (e) dentro del dispositivo fotovoltaico. Se puede observar en la Figura 3.1 una ilustración representativa del sistema fotovoltaico cuando se le aplica radiación electromagnética [45]. Cabe aclarar que los contactos de la Figura 3.2 generalmente se forman utilizando contactos de metal/semiconductor (diodo Schottky). No obstante, el contacto

eléctrico frontal debe tener la forma de un contacto de rejilla para minimizar el efecto de sombra (contacto metálico) o ser transparente a la luz solar, dependiendo del diseño de la celda solar (véase Figura 3.2) [46].

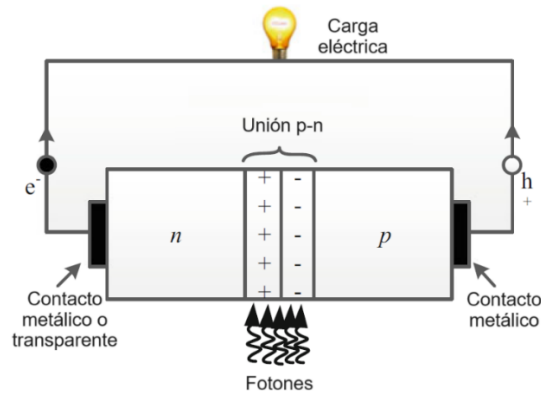


Figura 3.1. Ilustración representativa para una unión p-n simple que muestra la interacción de fotones y el efecto de que produce en la separación de cargas [45].

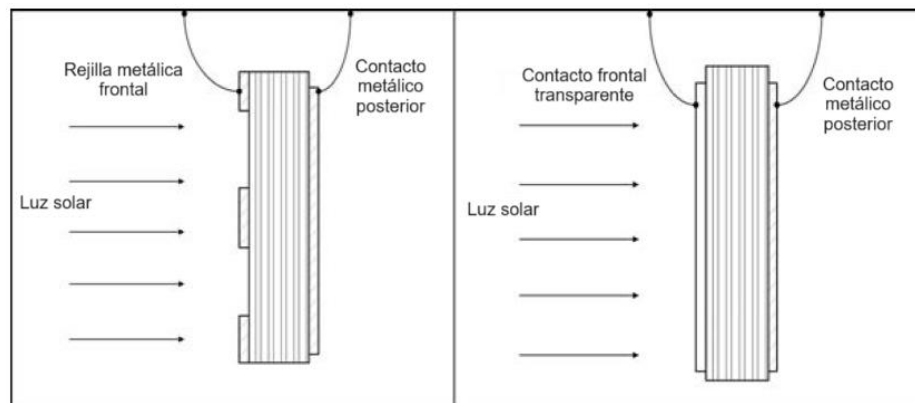


Figura 3.2. Celdas solares basadas en tipo rejilla metálica o contacto frontal transparente [46].

Las siguientes secciones examinan diferentes conceptos relaciones con las interfaces o materiales básicos utilizados en la estructura de las celdas solares empleadas en este trabajo.

### 3.1.1. Unión p-n

La disposición típica que engloba un dispositivo fotovoltaico es básicamente aquella conformada por los semiconductores n y p unidos en regiones adyacentes. Estos tipos de uniones se conocen generalmente como homouniones o heterouniones. La Figura 3.3 muestra una ilustración esquemática que representa el antes (Figura 3.3a) y el después (Figura 3.3b) del contacto entre los semiconductores n y p. La Figura 3.3, representa como el exceso de cargas positivas y negativas dentro del tipo p y n, respectivamente, se desplazan en direcciones contrarias, es decir los portadores positivos van hacia el tipo n y los portadores negativos fluyen hacia el tipo p. Lo anterior permite que se propicie la región de agotamiento (W) [45], [46].

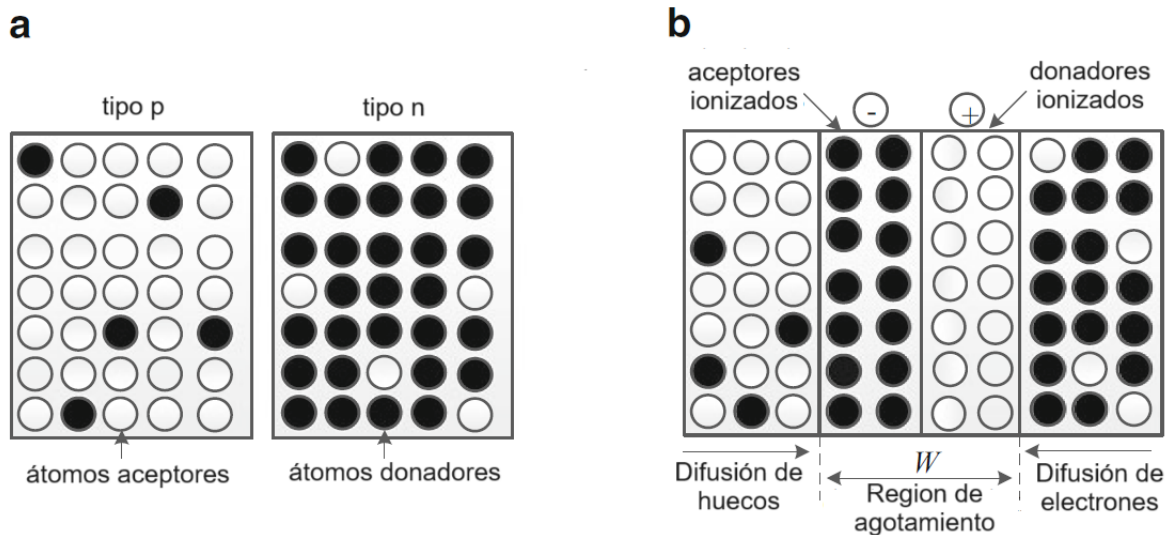


Figura 3.3. Ilustración esquemática de (a) material de tipo p y n antes de la formación de la unión y (b) después de la formación de la unión p-n [45].

Esta descripción anteriormente mencionada, también se puede ilustrar mediante el uso del diagrama de banda como el de la Figura 3.4. La difusión descrita en la Figura 3.4 conduce a la igualación del nivel de Fermi, es decir, el nivel de Fermi resulta en un mismo nivel de energía, teniendo como consecuencia la flexión de las

bandas energéticas (véase Figura 3.17). Debido a la presencia de portadores positivos en el n y portadores negativos en el p, se induce un campo de potencial  $E$  en la interfaz n/p ( $E = dV/dx$  donde  $V$  es el voltaje y  $x$  es la distancia entre placas), deteniendo un mayor desplazamiento de partículas. Esta región conformada en la interfaz n/p se observa en la Figura 3.4 como la zona intermedia. Ahora bien, cuando los fotones con energía ( $h\nu$ ) lo suficientemente mayor a la de las partículas de la zona n/p (región de agotamiento), los fotones se absorben y los enlaces entre los átomos se rompen para crear pares electrón-hueco libres. El campo eléctrico interno existente separa a estos portadores de carga fotogenerados debido a sus cargas opuestas. Si el campo eléctrico existente es débil o inexistente, los portadores de carga fotogenerados se recombinarán nuevamente y la fotocorriente será baja o nula. Por lo tanto, la clave para mejorar la actividad fotovoltaica es fabricar una región de agotamiento adecuada, con un fuerte campo eléctrico, utilizando un semiconductor con altas propiedades de absorción óptica y bajos centros de recombinación [45], [46].

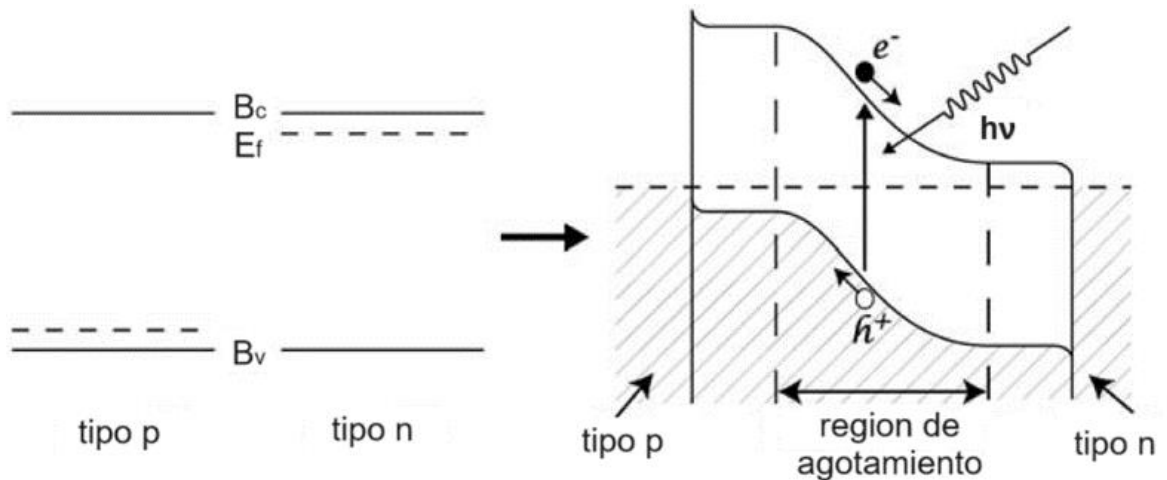


Figura 3.4. Ilustración representativa de las bandas energía en la homounión p-n y su mecanismo de actividad fotovoltaica [45].

### 3.1.2. Unión metal-semiconductor

Uno de los requisitos para una conversión eficaz de la energía fotovoltaica es el desplazamiento eficiente de partículas cargadas a lo largo del circuito externo. Para lograr esto, se requieren al menos dos contactos de metal/semiconductor (M/S), aunque para las celdas desarrolladas en este trabajo solo involucran una unión M/S (Contacto posterior). Por lo tanto, es esencial seleccionar el contacto metálico apropiado con propiedades favorables a la unión M/S requerida. Las uniones de metal/semiconductores pueden ser contacto no rectificador (óhmico) o rectificador (Schottky). El contacto óhmico permite el avance de electrones en ambas direcciones en la región M/S debido a su baja resistencia, es decir, el voltaje obedece en relación lineal a la corriente (ley de Ohm). Por el contrario, el contacto tipo Schottky permite el avance de electrones en un solo sentido en la zona M/S. La afinidad electrónica del semiconductor ( $\chi_s$ ), así como su función trabajo ( $\Phi_s$ ) aunado a la función trabajo del metal ( $\Phi_m$ ) son parámetros de suma importancia en la unión M/S. La función de trabajo puede ser descrita como la mínima cantidad de recurso energético necesario para extraer un electrón, en condiciones de vacío, de un sólido. Por otra parte, la afinidad electrónica puede entenderse como el recurso energético mínimo requerido para añadir/liberar un electrón a un átomo [45]. Sin embargo, solo se aborda el fundamento del contacto tipo Schottky, dado que es el fenómeno que se involucra en el presente trabajo.

### 3.1.3. Diodo Schottky

Se tiene un contacto rectificador cuando la altura de la barrera potencial ( $\Phi_b = \Phi_m - \chi_s$ ) es superior a  $\sim 0.40$  eV en la interfaz M/S. En consecuencia, se forma una región de agotamiento, la cual se extiende razonablemente dentro del semiconductor siempre y cuando exista una diferencia sustancial entre la función de trabajo del metal y el semiconductor. Lo anterior implica que el potencial Schottky en la región M/S resulta de que el semiconductor p posee una energía superior para



su función trabajo en comparación con el metal empleado ( $\Phi_m < \Phi_s$ ), mientras que, si se emplea un semiconductor n, debe ser imprescindible recurrir al uso de un semiconductor n con una energía en su función de trabajo superior ( $\Phi_m > \Phi_s$ ). Dada la problemática del trabajo descrita en la introducción, solo se centrará en la región M/S-tipo p con vistas a entender el tunelamiento producido en dicha región. Para un tipo de contacto metal/semiconductor tipo p en equilibrio, naturalmente los electrones tienden a avanzar en dirección del semiconductor p, por motivo de las fuerzas electrostáticas. Este desplazamiento se produce dado que la energía del nivel Fermi en el metal comparativamente es más alto que en el semiconductor ( $\Phi_s > \Phi_m$ ). Esto hace que el nivel energético de Fermi en el semiconductor se alinee con aquel que caracteriza al metal, dando como resultado una reducción en la densidad de cargas en el semiconductor de naturaleza p (Figura 3.5a). Esto hace que se flexionen las bandas hasta que se alcanza una alineación con la función de trabajo del metal y se establece el equilibrio térmico. En consecuencia, se acumulan cargas positivas en la superficie del metal y, de la misma manera, se acumulan cargas negativas en el semiconductor cerca a la interfaz M/S. Lo anterior genera cargas eléctricas internas y una región de agotamiento de ancho (W) alrededor de la interfaz M/S donde se produce la flexión de las bandas. Lo anterior resulta en la presencia de la barrera de Shottky-Mott ( $\Phi_b$ ), tal y como se indica en la Figura 3.5b). El valor energético de la barrera ( $\Phi_b$ ) en el contacto Schottky-Mott metal/semiconductor se puede definir matemáticamente mediante la ecuación 3.1, describiéndose como un pozo de potencial, el cual inhibe que electrones provenientes del metal puedan difundirse satisfactoriamente hacia el semiconductor y continuar así con el desplazamiento electrones a través del artefacto solar [45].

$$\Phi_b = \chi_s + E_g - \Phi_m \quad (3.1)$$

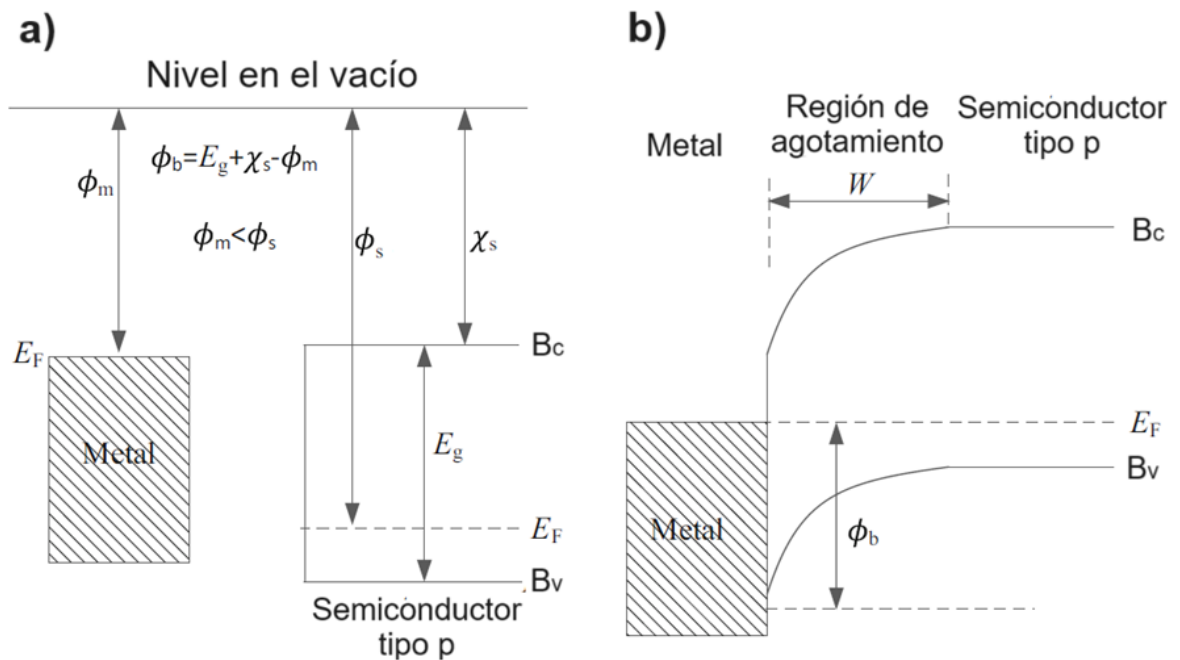


Figura 3.5. Representación ilustrativa de las de bandas de energía (a) previo al equilibrio y (b) después del equilibrio energético M/S [45].

### 3.2. Dispositivos solares basados en CdS/CdTe

Estudios referentes al campo de dispositivos solares de CdTe se han investigado desde hace 70 años, la cual consta de principalmente de dos semiconductores: CdS tipo n y CdTe de naturaleza p. Estas dos películas son de naturaleza policristalina y típicamente ordenadas de manera adyacente. Los requisitos de los dispositivos de película delgada de CdTe/CdS son simples en comparación con la mayoría de las estructuras electrónicas y optoelectrónicas producidas habitualmente, y están fabricadas comúnmente en su arreglo tipo superestrato, conformadas de la siguiente manera: (i) una capa de TCO como contacto frontal; (ii) una capa CdS tipo n como material ventana; (iii) una película absorbente de CdTe; (iv) una unión eléctrica que debe diseñarse en la región CdS-CdTe para una

recolección eficiente de portadores ( $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ ); y (v) un contacto posterior con características óhmicas [10]. Una de las principales características por la cual el CdTe ha tomado gran relevancia a lo largo de los años es a causa de su energía de ancho de banda prohibida alrededor de los 1.45 eV aunado su prominente coeficiente de absorción óptico cuyo valor se encuentra en  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Esta característica hace que se desempeñe como una excelente capa absorbente en un dispositivo solar. El CdS posee inherentemente una energía de ancho de banda prohibida que se encuentra en aproximadamente 2.42 eV (depende del método de depósito), además de actuar como una capa ventana. Entonces, la unión activa es una heterounión tipo p-n simple (CdTe y CdS, respectivamente), la cual proporciona el campo eléctrico interno requerido dentro del dispositivo, para posteriormente producir electricidad con la interacción de fotones provenientes del sol con longitudes de onda en un intervalo desde los 514 nm a los 850 nm, con la producción de portadores fotogenerados en el CdTe [46], [47].

### **3.2.1. Capa ventana con CdS tipo n**

El CdS se ha establecido como un material imprescindible para crear una heterounion con el CdTe. Su conductividad de naturaleza n es causada por dopado intrínseco resultante de la conformación de vacancias de azufre. Su relativa amplia energía de ancho de banda prohibida le concede poder transmitir fotones con energías por encima de los 2.42 eV (~520 nm) hacia la capa absorbente de CdTe para fomentar el desplazamiento de los portadores. Sin embargo, existe la posibilidad de que algunos de estos fotones puedan ser interaccionar directamente con el CdS. Esta interacción no propicia la producción de cargas y, por lo tanto, no se contribuye a la fotocorriente del dispositivo. Por ello, una alternativa para aminorar este indeseable proceso es reducir drásticamente el espesor del CdS, para que estas partículas con elevada energía alcancen al CdTe, que es donde la fotocorriente es promovida. La reducción en el espesor de CdS (~80 nm) favorece un aumento en la densidad de corriente, pero a su vez, trae consigo problemas una caída importante en el voltaje de circuito abierto y por ende un menor factor de

llenado causado por la conformación de microuniones entre el TCO y el CdTe. Estas uniones, resultantes de pinholes (“agujeros de alfiler”) o áreas donde el CdS es nulo, pueden ocasionar cortos circuitos, desembocando en un decremento abrupto de la resistencia en paralelo. Un enfoque viable para combatir lo anterior, es mejorar la calidad de la película de CdS. Se ha demostrado que un crecimiento de CdS con altas temperaturas favorece una expansión del tamaño de cristalito y una reducción en la rugosidad superficial, lo cual reduce espacios vacíos en la película de CdS, mejorando así la interfaz CdS-CdTe [47]

### **3.2.2. Óxidos conductores transparentes**

Técnicamente, podría utilizarse cualquier TCO (Transparent Conductive Oxide, por sus siglas en inglés) con una alta transparencia a luz solar y una baja resistencia eléctrica en estos dispositivos solares. El óxido de indio y estaño (ITO) es el material con las características antes mencionadas más estudiado, aunque también ha sido investigado a profundidad el óxido de estaño impurificado con flúor (FTO). Estos conductores transparentes poseen una conducción tipo metálica, más del 90% de transparencia a la luz solar y se desempeñan como el contacto frontal en la celda. Por otro parte, la adición una capa transparente altamente resistiva (HRT) como el ZnO, entre el CdS y el ITO o FTO. La razón de ello es que al emplear una capa ultrafina de CdS, da como resultado un aumento en la posibilidad de uniones directas entre CdTe y TCO, lo que produce puntos de decremento en la resistencia en paralelo debido corriente directa excesiva. Por ello, el crecimiento de la capa de HRT contribuye a mejor la calidad y uniformidad de la unión CdS/CdTe [47], [48].

### **3.2.3. CdTe: Película absorbente tipo p**

El método de crecimiento para CdTe por CSS empleado en el procesamiento de dispositivos solares de CdS/CdTe es el que ha llevado a obtener las mayores eficiencias reportadas hasta la actualidad. Esto es particularmente causado por temperaturas de crecimiento sumamente elevadas (alrededor de 600 °C), lo cual

fomenta una cristalización con tamaños de grano relativamente grandes, limitando la densidad de fronteras entre granos dentro del CdTe y con ello se pasivan defectos que podrían fungir como centros de recombinación para los portadores de carga mayoritarios. Habitualmente, espesores de 5-10  $\mu\text{m}$  son los mínimos requeridos para el CdTe-CSS ya que con ello se previenen cuestiones sobre agujeros de alfiler que pueden resultar a lo largo de toda el área en donde se crezca. No obstante, una reducción del espesor en el CdTe-CSS hasta los 2  $\mu\text{m}$  ha resultado en dispositivos fotovoltaicos con estupendas eficiencias, dado el superior coeficiente de absorción que destaca a este compuesto. Esto le facilita interactuar naturalmente con fotones en zonas del visible y cercano al espectro infrarrojo, regiones en los que estos dispositivos se mantienen operando. Portadores de carga mayoritarios que son generados muy dentro del CdTe casi en la interfaz con el metal tendrán una mayor posibilidad de recombinación en su avance por la red atómica hacia la unión. Por ello, es crucial el controlar el tamaño de grano y las impurezas en los cristales de CdTe, así la duración de los portadores promovidos por fotones de menor energía (mayores longitudes de onda) contribuirá eficientemente a la fotocorriente. El CdTe siempre debe ser depositado en condiciones ricas de Te, lo cual le permite promover una mayor cantidad de vacancias de cadmio formando átomos aceptores, confiriéndole así una naturaleza de tipo p [47], [48].

#### **3.2.4. Tratamiento de activación**

Este procedimiento térmico con  $\text{CdCl}_2$  es fundamental en el procesamiento de dispositivos solares CdS/CdTe. Cuando el CdTe es crecido sobre el CdS, naturalmente es un compuesto policristalino, lo cual propicia centros de recombinación derivado de la alta densidad de fronteras de grano, teniendo como consecuencia un desempeño sumamente bajo. Tratar térmicamente al CdTe en una atmósfera de  $\text{CdCl}_2$  no solo afecta su propia estructura, sino también a la homounión CdS/CdTe. Este proceso permite que el Cl se difunda dentro del arreglo atómico del CdTe, particularmente en las fronteras de grano, lo cual posibilita que también se desplace hacia la unión con el CdS. Como consecuencia, se promueve un proceso

de recristalización en el CdTe, resultando en un crecimiento de los granos y, con ello, se disminuyen defectos cristalinos en las fronteras de grano. Además, se propicia una interdifusión de S-Te en la interfaz, lo cual resulta en la creación de una capa ternaria intermedia de  $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ , favoreciendo una mejor alineación energética-atómica en la unión [47], [48].

### **3.2.5. Contacto posterior**

La formación de un contacto posterior requiere principalmente de estupendas características óhmicas en la interfaz M/S a diferencia del rectificador p-n relacionado con la interfaz CdS-CdTe. Como se ha mencionado en secciones previas, la elección de un metal que brinde propiedades óhmicas es un desafío, dada la inherente afinidad electrónica que posee el CdTe aunado a la dificultad que de impurificar al CdTe para elevar su densidad de huecos y con ello disminuir su elevada resistividad eléctrica. Esto lleva a la formación del fenómeno que se ha descrito en detalle hasta ahora: barrera de Shottky, el cual restringe el flujo de cargas positivas desde el CdTe. Este pozo de potencial funge como un diodo en sentido opuesto al diodo CdS/CdTe, resultando en fenómeno denominado como efecto de roll-over debido a la saturación de corriente en el dispositivo a altas voltajes de circuito abierto y que se puede apreciar claramente en las curvas I-V. El estudio de esta barrera puede estudiarse también a través de un diagrama de bandas (refiérase a la sección 1), donde se consideran las regiones de carga espacial en la unión CdS-CdTe con el metal. La solución adecuada para atenuar el efecto negativo de esta barrera ha sido mediante la adición de una capa clasificada como p+. Esto se ha logrado adicionando una capa con una elevada densidad de huecos antes de la metalización para fomentar caminos de tunelamiento y/o promover un BSF con el objetivo de atenuar los efectos negativos de la barrera [47].

### **3.2.6. Caracterización de un dispositivo solar: curvas I-V**

El análisis del desempeño un dispositivo fotovoltaico se realiza primordialmente a través de las curvas I-V. Estas graficas se obtienen por medio de

un simulador solar, el cual básicamente es un dispositivo que imita la radiación solar a 1.5 AM (Air Mass), cuyo valor en potencia es equivalente a 100 mW/cm<sup>2</sup>. Es un dato estándar para medir el rendimiento de las tecnologías fotovoltaicas y que representa una inclinación del sol de 48° respecto a la superficie terrestre. La expresión matemática 3.2 describe la fotocorriente generada en un dispositivo fotovoltaico bajo estas condiciones [46], [49].

$$I_L = I_D - I_{SC} = I_0 \exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - I_{SC} \quad (3.2)$$

donde  $I_D$  representa la corriente de diodo (unión p-n) e  $I_{SC}$  denota la corriente de cortocircuito producida por la celda solar bajo iluminación. Los parámetros que engloba la expresión 3.2 se encuentran dentro de una curva característica I-V (Figura 3.6) para un dispositivo solar.

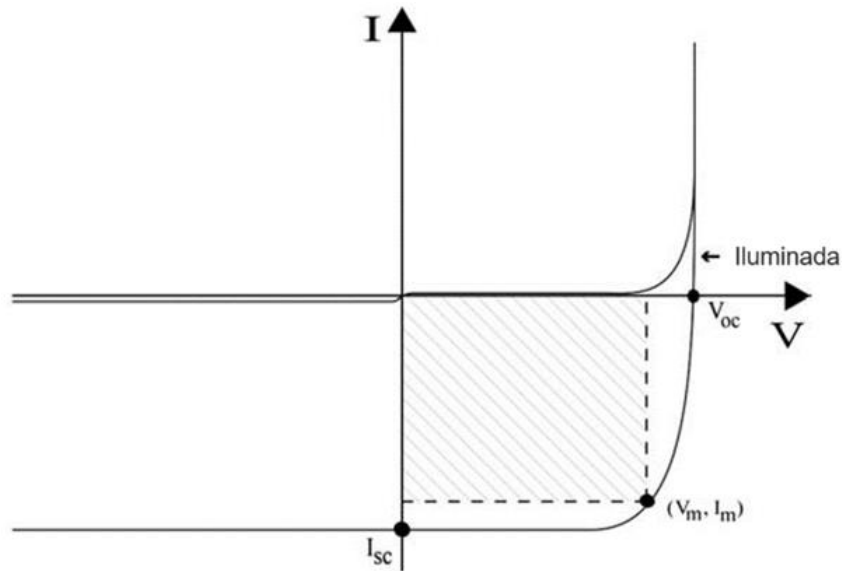


Figura 3.6. Curva ideal I-V para dispositivo fotovoltaico bajo iluminación [46].

Para entender mejor la gráfica I-V mostrada anteriormente, se deben comprender cuatro parámetros importantes de un dispositivo solar:

Densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ): valor generado cuando los dos contactos están en cortocircuito o cuando hay voltaje cero en los dos contactos. Este parámetro se expresa como mA/cm<sup>2</sup> por conveniencia y proporciona una fácil comparación entre dispositivos fabricados con diferentes áreas de contacto. Se expresa por la ecuación 3.3.

$$J_{sc} = \frac{I_{sc}}{S} \quad (3.3)$$

donde S representa el área del contacto.

Factor de llenado (FF): Es una fracción definida para indicar el área cubierta bajo la curva característica I-V. Se define mediante la ecuación 3.4.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (3.4)$$

donde  $V_m$  e  $I_m$  son las coordenadas del punto de potencia máxima que obtuvo un dispositivo solar ( $V_m, I_m$ ), véase Figura 3.6.

Eficiencia de conversión ( $\eta$ ): Después de definir los tres parámetros anteriores, este concepto se define a través de la expresión 3.5.

$$\eta = \frac{\text{Potencia de salida}}{\text{Potencia de entrada}} = \frac{V_m I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (3.5)$$

$P_{in}$  se toma como la energía solar incidente en una unidad de área. El  $I_{sc}$  debe ser reemplazado por la densidad de corriente ( $J_{sc}$ ), dando como resultado la ecuación 3.6 [46].

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \quad (3.6)$$

### 3.3. Depósito por erosión catódica a radiofrecuencia (RF-sputtering)

El proceso de erosión catódica ha sido empleado extensivamente para el crecimiento de materiales en forma de película delgada. Es un procedimiento que esencialmente es como jugar “billar atómico”. Un material blanco es impactado por



una enorme cantidad de iones con una elevada energía cinética, como si fueran bolas blancas en el billar. Para generar estos iones, la cámara de erosión es suministrada con gas argón (Ar), donde se hace pasar un campo eléctrico con suficiente energía que figurativamente “rompe” átomos de argón, es decir hace que se libere alguno de sus electrones y como consecuencia se ionizan. A causa del campo eléctrico, las entidades cargadas positivamente ( $Ar^+$ ) son atraídas hacia el material blanco por fuerzas electrostáticas, colisionan con los átomos del material blanco. Estas interacciones pueden ser muy complejas debido al número de posibilidades o formas en que actúan los átomos después del impacto, aunque el resultado primario de ello es que la colisión le confiere al átomo u átomos del blanco momento y con ello la eventual expulsión del átomo de la red cristalina del blanco. Los átomos expulsados viajan con gran energía a través de la cámara en dirección al sustrato, donde se acumulan para formar una película [50]. Este mecanismo puede entenderse mejor a través de la Figura 3.7.

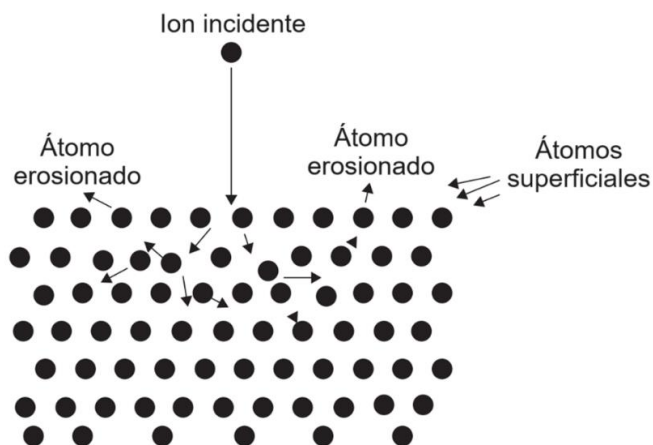


Figura 3.7. Imagen representativa de las interacciones que podrían ocurrir después del impacto ion-blanco [51].

Previo a comenzar con el proceso de erosión, es crucial evacuar la cámara de procesamiento/deposito para así eliminar todo rastro de impurezas que puedan existir en la atmósfera como por ejemplo oxígeno, nitrógeno, humedad y demás

contaminantes que puedan afectar el crecimiento. Una vez que la presión base de la cámara es igual o menor a  $10^{-6}$  torr, se introduce el gas de trabajo (Ar) dentro de ella hasta que se obtiene una presión en un rango entre 1 y 100 mTorr, aunque este valor depende del tipo de crecimiento se haga. Luego de esto, se inicia la fuente de poder para crear el campo eléctrico antes mencionado y se inicia con el mecanismo de ionización del gas de trabajo (Ar). Habitualmente, el material blanco se erosiona por un tiempo de 5 a 30 minutos para eliminar restos de contaminantes de la superficie del material blanco. Después, se abre la tapa del cañón para comenzar con el crecimiento de la película delgada. La fuente de potencia empleada para el generar el mecanismo de erosión puede ser corriente directa (CD) con un voltaje negativo continuo sobre la base del blanco o a radiofrecuencia (RF) [50]. La erosión catódica a CD es eficaz para materiales blanco que no son aislantes. Cuando una fuente de alimentación a CD es conectada a una fuente de erosión catódica con un material blanco aislante, este comenzará a cargarse negativamente, así los iones de  $Ar^+$  serán atraídos a su superficie, colisionado en ella e iniciando el proceso de erosión. No obstante, la naturaleza aislante del blanco evita que la carga acumulada se disipe (iones positivos), dando como resultado que la superficie cargada no pueda repeler dichas cargas porque la terminal siempre está polarizada de manera negativa (cátodo). Eventualmente, esto hará que proceso de erosión catódica se detenga [52]. Por ello, para erosionar dieléctricos o semiconductores, suministrar de voltaje alterno a RF al material blanco es imperativo [50]. La fuente de alimentación alterna la polaridad del voltaje aplicado, lo que hace que la superficie del material blanco cambie entre carga y descarga (positivo-negativo) [52]. Cuando un potencial negativo es aplicado al blanco, es bombardeado por  $Ar^+$  continuamente por una fracción de segundo ( $10^{-9}$  s). Dado que el blanco es un aislante, la carga positiva continúa acumulándose en el blanco hasta que se repele cualquier bombardeo adicional. Durante la mitad positiva del ciclo, el blanco es neutralizado por el bombardeo con electrones. Frecuencias de por lo menos un 1 Mhz es requerida para generar una descarga continua [53]. En la Figura 3.8 se observa un equipo de erosión catódica a RF indicándose los aditamentos principales.

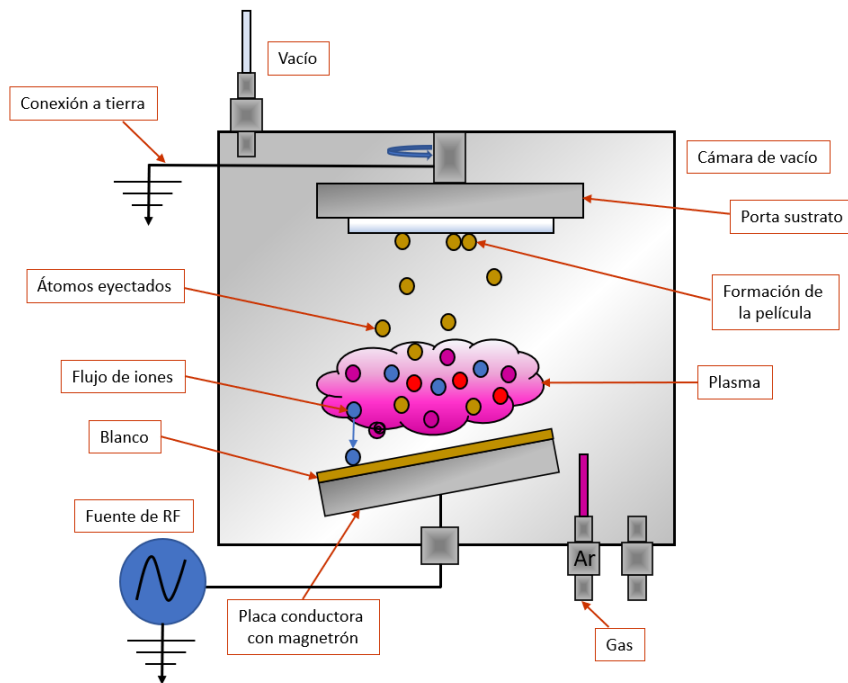


Figura 3.8. Sistema de erosión catódica a radiofrecuencia con magnetrón [54].

De la Figura 3.8 se puede observar que la placa conductora se encuentra adicionada con un magnetrón. Este aditamento ayuda a crear un plasma denso al confinar a los electrones libres contra el blanco y así incrementar las tasas de erosión. Como resultado, se puede utilizar una menor cantidad de gas de trabajo (Ar) y voltajes bajos para realizar el proceso de erosión. Los magnetrones simplemente es un anillo imantado que se coloca debajo del blanco, y otro imán con polaridad opuesta en el centro de donde descansa el blanco. Este arreglo propicia un campo magnético que cubre la superficie del blanco, creando líneas de campo magnético en las cuales los electrones se mueven en círculos sobre la superficie del blanco, cuyas interacciones están guidas por la fuerza de Lorentz [50].

### **3.4. Características estructurales**

#### **3.4.1. Difracción de rayos X (DRX)**

Es un proceso de suma importancia que no altera o modifica la composición y es utilizado para determinar características de estructura en materiales. Gracias a ella se puede recopilar datos sobre la orientación de los cristales (fase cristalina) en forma de un diagrama de picos con intensidad variable. Con ellos se puede calcular los parámetros de la red cristalina, tamaño de cristalito, densidad de volumen (contribución de fases), espaciado de la red, microdefectos, entre otros. En la Figura 3.9 se aprecian los componentes principales de un equipo de DRX que consta del porta muestras, el tubo generador de rayos X y el detector de estos. La muestra por investigar se coloca en el porta muestras. Los rayos X generados se canalizan a través de un monocromador (para seleccionar radiación de una única longitud de onda o energía) para luego alinearlos mediante un colimador (para producir un haz paralelo de rayos o radiación). Los rayos X se canalizan además a través de las rejillas divergentes y de antidisipación para limitar la divergencia de los rayos X inducidos y el ruido de salida (debido a la dispersión amorfa o del aire). La interacción entre los rayos X después de ser canalizados a través del monocromador y las rejillas sobre la muestra se denomina interferencia. Durante la operación, el ángulo en que interaccionan el haz energético de rayos X sobre la muestra cambia debido al movimiento del tubo generador de rayos X a lo largo del círculo del difractómetro para enfocar los rayos sobre la muestra, en donde se difractan y para luego ser capturados por el detector de rayos X [45].

Ahora bien, el intercambio energético entre los rayos X y la red cristalina (muestra) da como resultado interacciones elásticas. La reflexión de los rayos X entrantes por la red cristalina da lugar a rayos difractados. Cabe señalar que estas señales de elevada energía poseen una longitud de onda de 1 a 100 Å. Este rango de longitudes de onda coincide en la mayoría de los casos con la distancia interatómica típica en un cristal. Por esta razón, es fácil que los rayos X sean

difractados por las estructuras cristalinas. Los rayos dispersos pueden alinearse entre sí (interferencia constructiva) o interferirse y eliminarse entre sí (interferencia destructiva). Cabe señalar que el principio de la DRX se basa en una interferencia constructiva que se rige por la ley de Bragg [45].

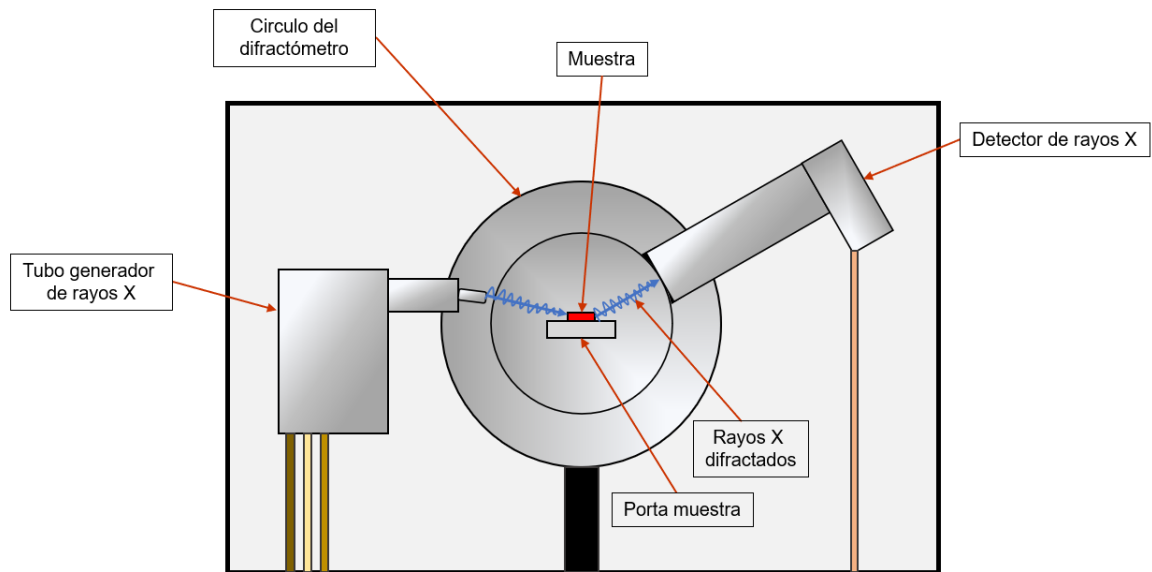


Figura 3.9. Esquema ilustrativo de un arreglo de un equipo de rayos X.

Por lo tanto, las condiciones de interacción establecidas por el postulado de Bragg (refiérase a la expresión 3.7) se cumplen cuando la interacción entre la muestra que se investiga y los rayos X incidentes producen una interferencia constructiva de rayos difractados:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3.7)$$

donde  $n$  es entero si la relación es constructiva,  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente,  $d$  es el espaciamiento interatómico y  $\theta$  la dirección en que se difractan (ángulo de difracción). El principio de Bragg se describe de la Figura 3.10, donde los dos rayos X adyacentes ABC y EFG es  $PF + FQ$ , es igual a  $2d\text{sen}\theta$  [45].

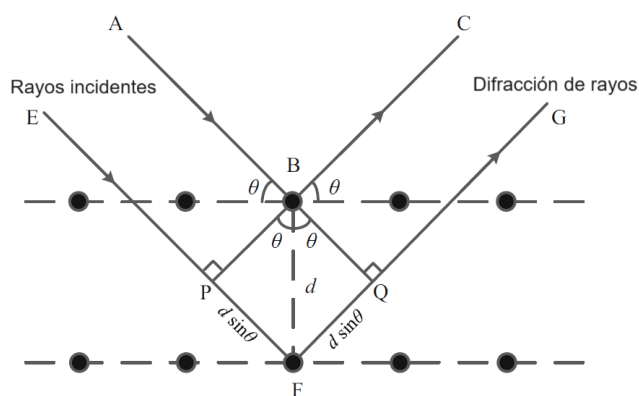


Figura 3.10. El fundamento básico en la DRX muestra interferencia constructiva cuando se cumple la ley de Bragg [45].

### 3.4.2. Espectroscopia Raman

Es una herramienta de análisis para estructuras muy eficiente y no invasivo que puede utilizarse para la identificación e investigación de estructuras moleculares, cristalinidad, deformación y tensión de materiales en estado sólido. El fundamento de esta herramienta radica en la interacción inelástica de un láser monocromático que va desde el ultravioleta (244–380 nm) hasta el visible (380–750 nm) o hasta el infrarrojo cercano (750–900 nm). En la Figura 3.11 se aprecia que el intercambio energético entre la luz láser y las partículas del material a estudiar da como resultado la vibración de los átomos, lo que conduce a una emisión de luz dispersa saliente. Está intercambio energético entre los fotones incidentes y los átomos produce un cambio en el estado de energía de las partículas en la muestra, desde un estado original a un nuevo estado energético. Este átomo excitado puede volver a su estado de energía de vibración original y emitir radiación dispersa con una frecuencia ( $\nu_i$ ) igual a la frecuencia del láser incidente, cuyo caso es determinado como dispersión de Rayleigh (misma frecuencia). En otro caso, los átomos pueden llegar a un estado de energía de vibración mayor o menor que el estado original, produciendo un fenómeno conocido como dispersión Stokes-

Raman o dispersión anti-Stokes-Raman, respectivamente. El láser dispersado por el material muestra es capturada por un detector, para luego ser analizada en un equipo Raman computarizado y mostrada como espectro Raman en la unidad de visualización [45].

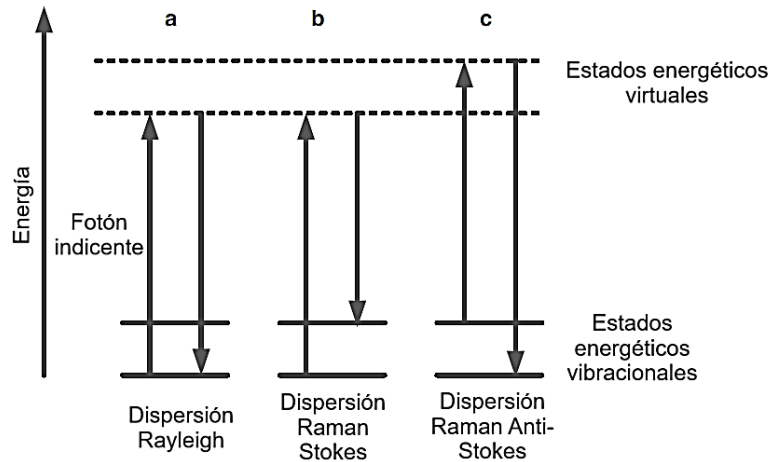


Figura 3.11. Transiciones Raman en forma esquemática. a) interacción Rayleigh, b) interacción Raman Stokes y c) dispersión Raman antiStokes [45].

### 3.5. Características morfológicas

#### 3.5.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Es una herramienta utilizada para estudios superficiales de materiales. Se aprecia en la Figura 3.12 una imagen esquemática de un equipo SEM mostrando sus componentes principales. Dichos estudios de superficie se hacen en una cámara de alto vacío (aproximadamente  $10^{-9}$  torr) en la que se escanea la superficie del material a investigar con una fuente emisora de electrones de gran energía, inducidos por un alto voltaje. Esta fuente de partículas negativas, situado arriba de la columna del microscopio, contiene un filamento un material cristalino en estado sólido que puede ser principalmente de tungsteno u otros materiales.

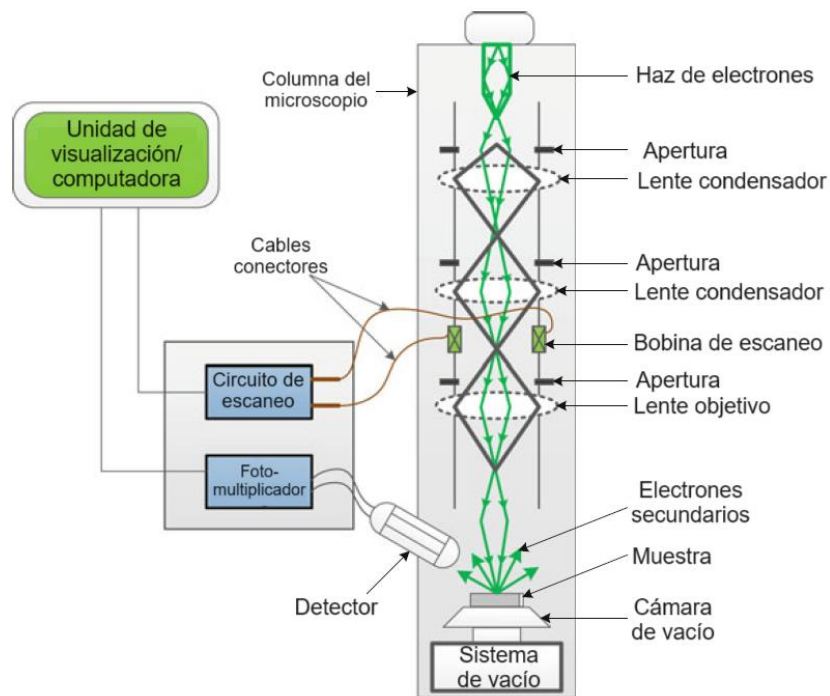


Figura 3.12. Diagrama esquemático de un SEM [45].

Los electrones se producen en la fuente de electrones con un voltaje que ronda entre los 5 kV y 30 kV, según las especificaciones del equipo. Estas partículas negativas con gran energía se canalizan a través de la columna del microscopio hacia la muestra, los cuales pasan por una serie de lentes y aperturas condensadoras. Las lentes del condensador dirigen a los electrones a la muestra, mientras que la apertura reduce el área de la fuente de electrones. La posición del flujo de electrones, en la muestra bajo investigación, se controla mediante bobinas de escaneo colocadas sobre la lente del objetivo (refiérase a la Figura 3.12). La bobina de escaneo también permite mover el haz de electrones para explorar visualmente al material muestra. El intercambio energético entre los electrones y la red cristalina genera relaciones del tipo elásticas e inelásticas. Dicho intercambio promueve: (i) electrones secundarios, los cuales ayudan a formar una imagen de la morfológica del material muestra, (ii) electrones retrodispersados dan datos composicionales del compuesto bajo análisis, y (iii) se propicia la producción de



rayos X característicos, que igual brindan información de composición, tal y como se observa en la Figura 3.13. Las señales resultantes son detectadas y recogidas por los detectores y procesadas para producir imágenes visibles en una unidad de visualización [45].

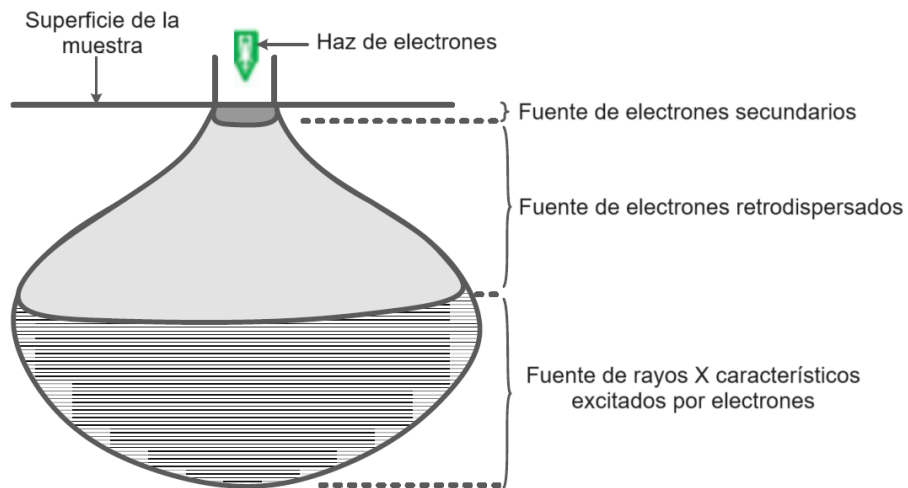


Figura 3.13. Diagrama típico que ilustra la producción de tres señales diferentes dentro del volumen de la muestra como resultado de la interacción muestra-electrón [45].

### 3.6. Características composicionales

#### 3.6.1. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Es técnica analítica empleada para la estimación de porcentajes elementales del material muestra. Es una técnica que habitualmente se usa en combinación con SEM. Mientras que SEM utiliza un detector para analizar electrones secundarios y retrodispersados y así formar una imagen, EDS emplea rayos X característicos para cuantificar los componentes que radican en el material muestra. Estos rayos X son producidos cuando electrones provenientes de la fuente generadora interaccionan

con electrones vecinos a los núcleos atómicos de la muestra (orbitales K, L, M), causando que sean desligados de estos (ionización), dejando un hueco detrás (vacío energético). Este espacio luego es ocupado por un electrón de alguno de los niveles de energía más exteriores, proceso llamado “relajación”. Estas transiciones electrónicas liberan fotones de rayos X con una energía específica característica de un elemento, lo cual funciona un identificador único. Cada elemento libera rayos X característicos, es decir energía única que idéntica a cada elemento. El detector acoplado al sistema SEM separa las emisiones características de rayos X correspondientes a elementos dentro del material muestra y los procesa para exhibir un patrón gráfico dispuesto de señales superpuestas con cierta intensidad, la cual es atribuida a la energía de estas emisiones [45]. En la Figura 3.14, el proceso queda claramente descrito.

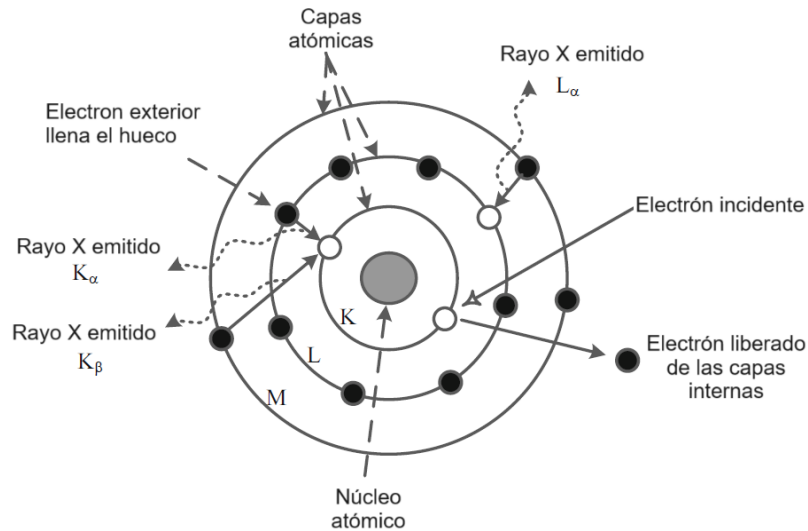


Figura 3.14. Ilustración representativa de las interacciones resultantes en el proceso de EDS [45].

### 3.7. Características ópticas

#### 3.7.1. Espectroscopia UV-Vis

Es una herramienta empleada para el análisis propiedades ópticas de un material. Tales propiedades ópticas incluyen la reflectancia, absorbancia y transmitancia de la luz incidente sobre un material óptico. La técnica se realiza utilizando un espectrofotómetro UV-Vis que es capaz de escanear un intervalo de longitudes de onda entre las regiones del UV (ultravioleta cercano) (~200--~380 nm) y Vis (visible) (~380--~750) nm. Un espectrofotómetro Uv-Vis consta una fuente generadora de luz, acoplado a un filtro (monocromador), un fotodetector, un procesador de señales y una unidad de visualización visual/computadora. Estos aditamentos se engloban en la Figura 3.15. La luz producida por la fuente de luz suele ser una combinación de lámparas de halógeno con una longitud de onda que oscilan desde ~300 nm y los ~1100 nm para las regiones visible e infrarroja cercana y lámparas de deuterio con una longitud de onda que oscila desde los ~190 a los ~370 nm utilizadas para la región ultravioleta.

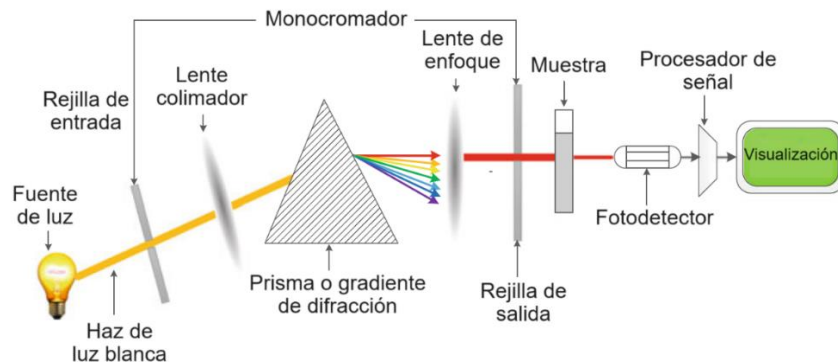


Figura 3.15. Esquema ilustrativo que muestra los componentes principales de un espectrofotómetro UV-Vis [45].

El monocromador funciona como un dispositivo óptico que transmite selectivamente una longitud de onda desde, es decir un tipo de longitud de onda a

la vez. Entonces, el haz proveniente del monocromador (luz monocromática) se enfoca en la muestra a través de una rejilla de salida e impide la dispersión de la luz, enfocándose sobre la muestra. Derivado de la naturaleza óptica del material muestra en estudio, una fracción de la intensidad del haz monocromático se absorbe mientras que el resto se transmite o se refleja. A partir de los datos de propiedades ópticas obtenidos usando el espectrofotómetro Uv-Vis, es posible evaluar la energía de ancho de banda prohibida gráficamente a través del método de Tauc. el cual describe la relación entre  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$ . La fórmula de Tauc se muestra en la ecuación 3.8 y representa el vínculo entre el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), el número de Planck ( $h$ ), la frecuencia lumínica empleada ( $\nu$ ) y la energía ( $E_g$ ). Esto, para un semiconductor de energía directa, donde  $k$  es la constante relacionada con el índice de refracción del material en estudio.

$$\alpha = \frac{k(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad (3.8)$$

El valor  $m$  es igual a 0.5 para materiales de con energía de transición directa y a 2.0 para materiales con energía de transición indirecta. Según la literatura, un borde de absorción bien definido significa menores niveles de energía debido a impurezas y defectos en la película delgada [45].

### **3.8. Características eléctricas**

#### **3.8.1. Efecto Hall**

Estas mediciones permiten determinar bastantes parámetros de materiales, como el voltaje Hall ( $V_H$ ), la resistividad ( $\rho$ ), la densidad de huecos o electrones (según sea el caso) y la movilidad de estos ( $\mu$ ). Todos estos factores se derivan del voltaje Hall. La Figura 3.16 muestra el arreglo básico para la demostración del efecto Hall. La Figura 3.16a) muestra una placa delgada de material conductor que transporta una corriente ( $I$ ), en este caso suministrada por una fuente externa. Si colocaran las puntas de un voltímetro a los lados de esta placa, habría un voltaje medido de cero. Sin embargo, si se induce campo magnético a la placa donde pasa

la corriente (refiérase a la Figura 316b) se observará una diferencia de potencial que se avanza en sentido “+x” dentro de la placa [55], [56].

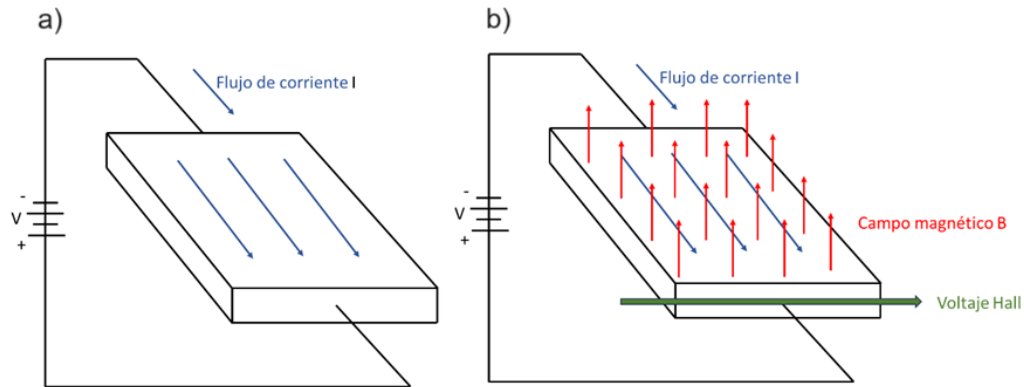


Figura 3.16. a) Paso de corriente a través de un conductor y b) aplicación de un campo magnético a un conductor derivando la producción de un voltaje.

Es imperativo comprender como las partículas cargadas (electrones y huecos) se mueven en respuesta a la inducción magnética. La fuerza de Lorentz es la que rige su movimiento y se describe por la ecuación 3.9.

$$F = q(E + v \times B) \quad (3.9)$$

Esta expresión representa dos efectos separados: la respuesta de una partícula un campo eléctrico y la respuesta de una partícula desplazándose a un campo magnético. En un semiconductor, las partículas dentro del material (electrones y huecos) están gobernadas por la fuerza de Lorentz. Para un material de naturaleza p, la concentración de huecos generará una carga positiva sobre la superficie, en dirección del campo magnético, mientras que para uno de naturaleza n, la carga en la superficie será lo contrario. Esta separación de carga propicia una diferencia de potencial conocida como voltaje Hall. Tal y como se observa en la Figura 3.16b) [55], [56].

#### **4. Hipótesis**

El semiconductor ZnTe:N puede ser utilizado como una capa tipo  $p+$  debido a su alto nivel de aceptores y su elevada función de trabajo. Esto permite su incorporación como capa interfacial entre el CdTe y el contacto metálico, propiciando el efecto túnel y mejorando la eficiencia del dispositivo basado en CdS/CdTe. Por otro lado, el crecimiento del semiconductor  $Sb_2Te_3$  mediante erosión catódica a radiofrecuencia producirá películas delgadas con propiedades eléctricas y ópticas favorables para su uso en dispositivos de CdS/CdTe, ya que podrían aumentar la recolección de portadores de carga y así reducir la resistencia en serie.

#### **5. Objetivos**

##### **5.1. Objetivo general**

Obtener películas semiconductoras de ZnTe:N y  $Sb_2Te_3$  mediante la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia, con el propósito de utilizar las películas de ZnTe:N como capas tipo  $p+$  en dispositivos fotovoltaicos CdS/CdTe, y determinar las condiciones favorables de depósito para las películas de  $Sb_2Te_3$  con la perspectiva futura de ser empleadas en celdas solares de CdS/CdTe.

##### **5.2. Objetivos específicos**

1. Obtener dispositivos fotovoltaicos con la heteroestructura CdS/CdTe/ZnTe:N.
2. Realizar un estudio sobre la influencia que tiene el tratamiento térmico rápido (RTP) sobre la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos CdS/CdTe/ZnTe:N.
3. Obtener películas delgadas de  $Sb_2Te_3$  por la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia variando el flujo de argón, temperatura de sustrato y potencia.
4. Determinar los parámetros críticos de crecimiento de las películas de  $Sb_2Te_3$  mediante difracción de rayos X, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-VIS, microscopia electrónica de barrido y efecto Hall.

## **6. Metodología**

### **6.1. Materiales**

A continuación se presenta una lista con los materiales empleados para los crecimientos de las películas de ZnO, CdS, CdTe, ZnTe:N y Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> a través de un sistema de erosión catódica a RF.

1. Sustratos TEC 15 (FTO) recortados con medidas de 10x10 cm.
2. Sustratos de vidrio con espesor de 5 mm y recortado con medidas de 10x10 cm.
3. Material blanco Kurt J. Lesker de ZnO con pureza de 5 N y un diámetro de 3 in.
4. Material blanco Kurt J. Lesker de CdS con pureza de 5 N y un diámetro de 3 in.
5. Material blanco Kurt J. Lesker de CdTe con pureza de 5 N y un diámetro de 3 in.
6. Material blanco Kurt J. Lesker de ZnTe con pureza de 5 N y un diámetro de 3 in.
7. Material blanco American Elements de Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> con pureza de 5 N y un diámetro de 3 in.

### **6.2. Procedimientos experimentales**

#### **6.2.1. Limpieza de sustratos**

Para el depósito de las películas de ZnTe:N y Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, se utilizaron sustratos de vidrio común, mientras que para el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos se emplearon sustratos TEC 15 (vidrio recubierto de FTO), ambos con medidas de 10x10 cm. Se usó un procedimiento de limpieza idéntico para estos distintos sustratos. Primeramente, se introducen en mezcla crómica durante una 1 hora para remover rastros de agentes orgánicos que pueda haber sobre su superficie. Después, se lavan en un baño ultrasónico sumergidos en una solución de agua desionizada con jabón neutro (dextrán) al 10% y enseguida se lavan solamente con agua desionizada, ambos durante 15 minutos y por duplicado. Después de esto, se usa con gas nitrógeno para secarlos y posteriormente se guardan en empaques individuales.

### 6.2.2. Celdas solares con la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe

La fabricación de esta heteroestructura se llevó a cabo bajo los parámetros de depósito descritos en la Figura 6.1. Para la capa de ZnO, se empleó la técnica de erosión catódica a RF (véase sección 3.3), mientras que para la película de CdS también se utilizó el método de erosión catódica a RF e igualmente el método de baño químico (CBD). Finalmente, para la película CdTe se usó el método de CSS. El sistema de crecimiento para películas de CdS a través de CBD se describe mediante la Figura 6.2 y el procedimiento se explica enseguida:

1. Se vierten 100 mL de agua desionizada en un vaso de precipitado de 250 mL. Posteriormente, se emplea un plato caliente con agitación magnética para llevar al agua a 70 °C de temperatura.
2. Se agrega primeramente la solución de  $\text{CdCl}_2$ , seguido por la de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y finalmente la de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , usando con las concentraciones y volúmenes de la Tabla 6.1. Mantener sistema bajo agitación constante durante todo el tiempo de crecimiento de CdS.
3. En el vaso de precipitado, se introducen los sustratos de FTO/ZnO y esperar a que el agua alcance los 90 °C. Finalmente, se agrega la solución de  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , cubrir el vaso de precipitado con adherente.
4. La temperatura debe permanecer en 90 °C durante todo el tiempo de depósito del CdS.
5. Finalizado el crecimiento, los sustratos con FTO/ZnO/CdS se enjuagan en baño ultrasónico con agua desionizada hasta remover el excedente de CdS que pueda haber sobre el sustrato.
6. Por último, se limpian con etanol y se dejan secar.



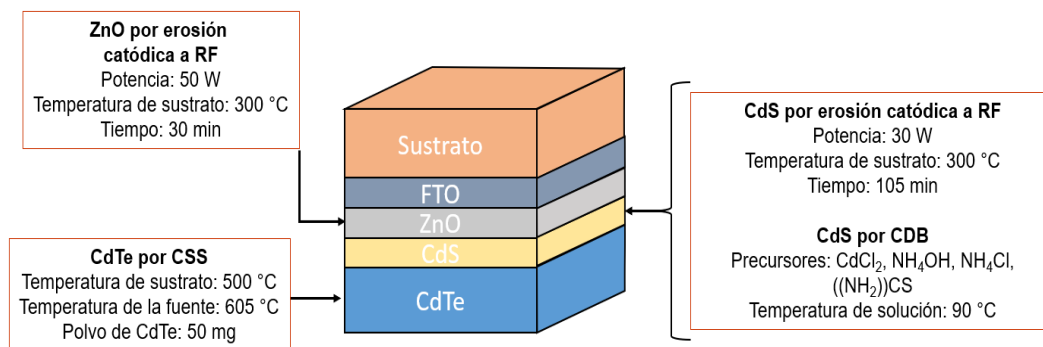


Figura 6.1. Condiciones de crecimiento para las películas de ZnO, CdS y CdTe.

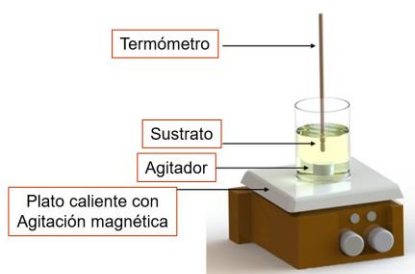


Figura 6.2. Arreglo esquemático de un sistema de CBD para el depósito de CdS.

Tabla 6.1. Reactivos para el CdS por CBD y su respectiva concentración molar, volumen y masa.

Reactivo	Concentración molar (M)	Volumen (mL)	Masa (g)
CdCl <sub>2</sub>	0.025	20	0.1142
NH <sub>4</sub> OH	-	10	-
NH <sub>4</sub> Cl	0.125	20	0.1337
((NH <sub>2</sub> )) <sub>2</sub> CS	0.1	20	0.1522

Posterior al depósito del CdS, se hace el depósito de CdTe por medio de un equipo de CSS (véase Figura 6.3.) y su procedimiento es el siguiente:

1. Se pesan 50 mg de polvo de CdTe con una pureza del 99.999% y se colocan en una chalupa de grafito.
2. Se coloca el sustrato FTO/ZnO/CdS sobre la chapula con polvos de CdTe para enseguida ponerla dentro de la cámara del equipo de CSS.
3. La cámara de crecimiento se lleva a una presión entre  $1.1 \times 10^{-1}$  a  $1.5 \times 10^{-1}$  torr por un periodo de 15 minutos. Al pasar este tiempo, se encienden las fuentes de calor para la chalupa y para el sustrato hasta que lleguen a una temperatura de 300 °C para un precalentamiento de la muestra por 2 minutos.
4. Luego se eleva la temperatura de la fuente e inmediatamente después la del sustrato hasta que alcancen una temperatura de 605 °C y 500 °C, respectivamente. Al llegar a la temperatura establecida, se deja crecer la película de CdTe por 10 min.
5. Finalmente, se apagan las fuentes de calor y se espera a que ambas temperaturas lleguen a 70 °C.
6. Se procede a sacar la muestra, teniendo como resultado una heteroestructura de FTO/ZnO/CdS/CdTe.

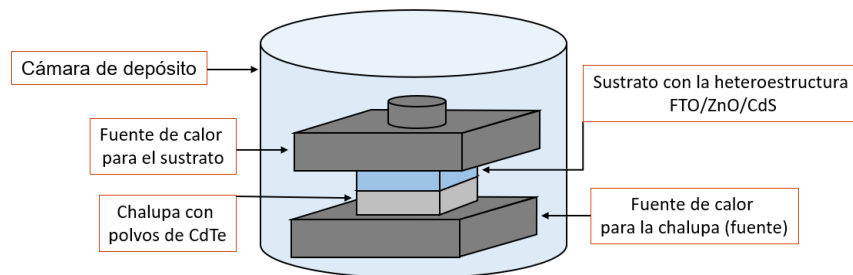


Figura 6.3. Arreglo esquemático de un sistema de CSS para el depósito de CdTe.

Después del crecimiento de las películas de CdTe sobre la heteroestructura FTO/ZnO/CdS, se les realizó un tratamiento de activación con  $MgCl_2$ , el cual

promueve un proceso de recristalización en el CdTe generando una pasivación de las fronteras de grano, evitando que se recombinen los portadores de carga y como consecuencia se mejora la eficiencia del dispositivo [57]. Las muestras con la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe se sumergieron en una solución de MgCl<sub>2</sub> por un minuto. Posteriormente, en una solución de HNO<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, estas se sumergen y agitan a la vez durante 30 segundos. En la Tabla 6.2 se describen las condiciones de preparación para las soluciones de MgCl<sub>2</sub> y ácido nítrico con ácido fosfórico.

Tabla 6.2. Concentración y volúmenes de las soluciones de MgCl<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

<b>Solución</b>	<b>Reactivos</b>	<b>Volumen (mL)</b>	<b>Masa (g)</b>
MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub> en polvo	-	3.95
	Metanol	45	-
HNO <sub>3</sub> :H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	2.4	-
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	28	-
	H <sub>2</sub> O desionizada	11.6	-

### 6.2.3. Tratamiento térmico rápido (RTP) en películas delgadas de ZnTe:N

Películas delgadas de ZnTe:N fueron crecidas sobre vidrio común a través de un equipo de erosión catódica a RF en una atmosfera reactiva de N<sub>2</sub>, la cual fue explicada en la sección 3.3, y utilizando las condiciones de la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Parámetros establecidos en un equipo de erosión catódica a RF para el depósito de películas de ZnTe:N.

<b>Muestra</b>	<b>Porcentaje de N<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Temperatura de sustrato (°C)</b>	<b>Potencia (W)</b>	<b>Tiempo de depósito (hrs)</b>
ZnTe:N-3	3	300	30	2

Los parámetros englobados en la Tabla 6.3 fueron las condiciones críticas determinadas durante un trabajo previo [12]. La utilización de una mascarilla sobre el sustrato de vidrio común (véase Figura 6.4) permite la obtención de 9 películas de ZnTe:N bajo las mismas condiciones de depósito anteriormente descritas. Las muestras de ZnTe:N se etiquetaron desde la letra A a la I para su fácil identificación (ZnTe:N-3A – ZnTe:N-3I). Luego de obtener las muestras de ZnTe:N, a seis de ellas se les dio un RTP empleando un sistema de erosión catódica a RF dedicado exclusivamente para el crecimiento contactos, cuya cámara de erosión permite obtener un vacío ( $7 \times 10^{-3}$  torr) y de esta manera evitar la oxidación de las muestras debido al efecto del incremento en la temperatura. La Tabla 6.4 presenta los parámetros que se utilizaron para este procedimiento.

Tabla 6.4. Parámetros para el RTP en películas de ZnTe:N.

<b>Muestra</b>	<b>Temperatura de tratamiento (°C)</b>	<b>Tiempo de tratamiento (s)</b>
ZnTe:N-3A-8s	300	8
ZnTe:N-3B-10s	300	10
ZnTe:N-3C-13s	300	13
ZnTe:N-3D-15s	300	15
ZnTe:N-3E-18s	300	18
ZnTe:N-3F-20s	300	20

Se realizó este procedimiento de RTP a películas de ZnTe:N crecidas sobre vidrio para analizarlas mediante mediciones de efecto hall y evaluar si los tiempos de tratamiento empleados inducían una mejoría en los parámetros eléctricos de las películas ZnTe:N-3A a ZnTe:N-3I englobadas en la Tabla 6.4.



Figura 6.4. Sustrato de vidrio con mascarilla para la obtención de 9 películas delgadas de ZnTe:N.

#### **6.2.4. Tratamiento térmico rápido (RTP) en celdas solares con la heteroestructura CdTe/ZnTe:N**

Se procesaron dispositivos solares con la heteroestructura FTO/ZnO/CdS/CdTe, a partir de los parámetros en la Figura 6.1, a los cuales se les hizo el depósito de ZnTe:N con las condiciones de la Tabla 6.3. La finalidad de la fabricación de estos dispositivos fotovoltaicos con la heteroestructura anteriormente mencionada es para analizar y el evaluar el efecto que tiene la capa ZnTe:N tipo  $p+$  sobre el rendimiento del dispositivo solar. Se puede apreciar de la Figura 6.5 el arreglo de los dispositivos solares y los espesores obtenidos para cada una de las capas involucradas. Cabe mencionar que lo metalización con Cu/Au se realizó después de las películas de ZnTe:N. El tratamiento térmico rápido se llevó a cabo después de haber hecho el depósito de la película de ZnTe:N durante un tiempo de 15 segundos. Celdas sin RTP fueron procesadas con la finalidad de hacer una comparación precisa entre las muestras con y sin este procedimiento. Los resultados más relevantes de las celdas fabricadas dentro de este estudio son englobados en la discusión de resultados, sección 7.2.

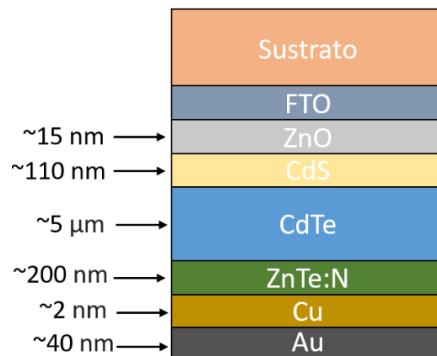


Figura 6.5. Arreglo de los dispositivos solares fabricados.

Los metales Cu/Au se crecieron utilizando un equipo de evaporación térmica con doble fuente de corriente (véase Figura 6.6) y su procedimiento se detalla en seguida:

1. Se usaron chalupas de molibdeno para ambos crecimientos. Sobre una de las fuentes se coloca una chalupa con una varilla de un 1 cm de Cu y en la otra fuente se coloca la otra chalupa con 0.07 g de Au.
2. Se aseguran las muestras con las heteroestructuras previamente fabricadas en el portasustratos incorporado en el interior de cámara de depósito.
3. Se procede a realizar vacío que alcanza una presión de  $7 \times 10^{-5}$  mbar dentro de la cámara de depósito.
4. Se aplica primeramente una corriente de 60 A para la fuente de Cu y se debe incrementar la corriente en 15 A cada 15 s hasta llegar a 115 A.
5. Esperar un minuto y luego abrir el obturador de la fuente para iniciar el depósito de Cu durante 12 s. Cerrar obturador.
6. Ahora, para el depósito de Au se debe aplicar una corriente de 60 A se debe incrementar la corriente en 15 A cada 15 s hasta llegar a 115 A.
7. Abrir el obturador de la fuente de Au y esperar 1 minuto.

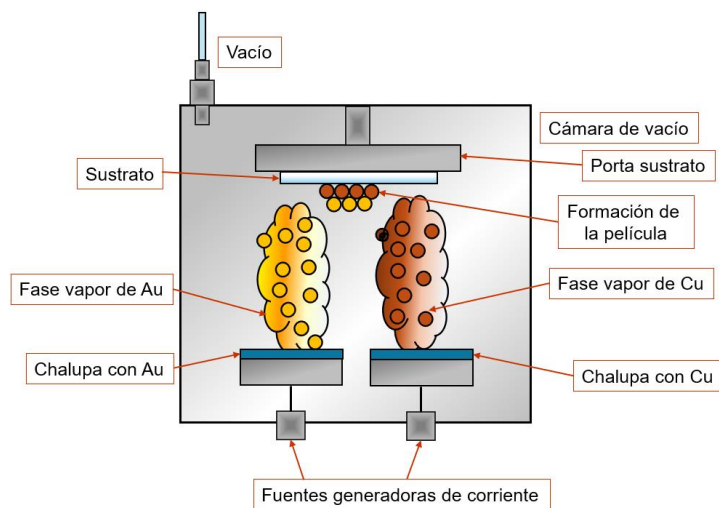


Figura 6.6. Arreglo esquemático de un sistema de evaporación térmica para el depósito de Cu/Au.

Después de haber obtenido las celdas solares de la Figura 6.5, estas fueron sometidas a un tratamiento térmico, el cual promueve la migración de Cu a través de la capa de CdTe o ZnTe:N según sea el caso, lo cual beneficia las propiedades eléctricas del dispositivo solar. Las muestras se mantuvieron durante 20 minutos a una temperatura de 410 °C en una mufla para posteriormente dejarlas enfriar a temperatura ambiente. Por último, las celdas fabricadas con un área de contacto de 0.07 cm<sup>2</sup>, se caracterizaron mediante un simulador solar, dispuesto de una lámpara de Xenón que emula una potencia de radiación de 100 mW/cm<sup>2</sup>, lo cual permitió obtener parámetros como  $V_{oc}$  e  $I_{sc}$ ; vaya a sección 3.2.6 para una explicación más detallada.

### 6.2.5. Depósito de películas delgadas de $Sb_xTe_y$

A través del método de erosión catódica a RF, se crecieron películas de  $Sb_xTe_y$ , modificando parámetros como el flujo de Ar, temperatura de sustrato y potencia. La Tabla 6.5 presenta las condiciones depósito para las películas de

Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub>. Las muestras de telururo de antimonio crecidas variando el flujo de Ar así como también la temperatura de sustrato fueron etiquetadas como Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> debido a su relación no estequiométrica con el compuesto Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Sin embargo, en la sección 7.4 y 7.5 se detallan claramente las condiciones y los motivos por los cuales se obtuvo el compuesto de interés Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Por otro lado, las películas procesadas con 40 W se etiquetaron como Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> debido a que se obtuvo el compuesto deseado, vaya a sección 7.5.

Tabla 6.5. Condiciones de crecimiento para películas de Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> mediante erosión catódica a RF.

<b>Muestra</b>	<b>Flujo de Ar (sccm)</b>	<b>Temperatura de sustrato (°C)</b>	<b>Potencia (W)</b>
Sb <sub>x</sub> Te <sub>y</sub> -2.5	2.5	200	30
Sb <sub>x</sub> Te <sub>y</sub> -5.0	5.0	200	30
Sb <sub>x</sub> Te <sub>y</sub> -7.5	7.5	200	30
Sb <sub>x</sub> Te <sub>y</sub> -10.0	10.0	200	30
Sb <sub>x</sub> Te <sub>y</sub> -12.5	12.5	200	30
Sb <sub>x</sub> Te <sub>y</sub> -250°C	2.5	250	30
Sb <sub>x</sub> Te <sub>y</sub> -300°C	2.5	300	30
Sb <sub>x</sub> Te <sub>y</sub> -350°C	2.5	350	30
Sb <sub>x</sub> Te <sub>y</sub> -400°C	2.5	400	30
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -40-300	2.5	300	40
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -40-350	2.5	350	40
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> -40-400	2.5	400	40

### 6.2.6. Técnicas de caracterización para las muestras de Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> y Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Las características cristalinas de las películas de Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> y Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> se evaluaron usando un difractómetro Panalytical Empyrean con difracción de Rayos X (DRX) en haz rasante. Las lecturas involucraron escaneos en 2θ con ω fijo en



0.5° y una línea de radiación Cu-K $\alpha$  de 1.5406 Å. Espectros Raman fueron adquiridos en un MicroRaman Thermo Scientific DXR2 empleando un láser de 632 nm. El espesor de las películas se estimó a través de un equipo de perfilometría KLA Tencor D-100. La composición elemental de las películas se recopiló mediante mediciones de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) utilizando un JEOL JSM-IT100, operado a 10 kV. Las características morfológicas de las películas se interpretaron a través de un SEM de emisión de campo (FE-SEM; TESCAN MIRA 3 LMU), operado a 15 kV. Espectros de transmitancia se recopilaron a través de un sistema Uv-VIS-NIR Agilent Cary 7000, en una región de trabajo de 200 nm a 2500 nm. Los parámetros eléctricos fueron estimados con un sistema de efecto Hall (ECOPIA HMS-3000) en un arreglo de tipo Van der Pauw.

## 7. Discusión de resultados

### 7.1. Tratamiento térmico rápido (RTP) a películas de ZnTe:N depositadas a través de un sistema de erosión catódica a RF

#### 7.1.1. Características eléctricas

Por medio de mediciones de efecto Hall, se estimó la densidad de huecos, movilidad y resistividad de las películas de ZnTe:N con diferentes tiempos de tratamiento térmico rápido, cuyos valores se presentan en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Parámetros eléctricos de las películas de ZnTe:N con tiempos de RTP desde 8 s a 20 s. Se incluye una sin RTP para mejor análisis comparativo.

Muestra	Densidad de huecos (cm <sup>-3</sup> )	Movilidad (cm <sup>2</sup> /V·s)	Resistividad (Ω·cm)
ZnTe:N-IA	1.25 x10 <sup>17</sup>	1.06	6.83
ZnTe:N-3A-8s	3.11 x10 <sup>17</sup>	1.88	6.66
ZnTe:N-3B-10s	4.52 x10 <sup>17</sup>	2.47	4.58
ZnTe:N-3C-13s	5.80 x10 <sup>17</sup>	3.08	3.73
ZnTe:N-3D-15s	1.79 x10 <sup>18</sup>	3.53	3.30
ZnTe:N-3E-18s	1.07 x10 <sup>18</sup>	2.58	4.76
ZnTe:N-3F-20s	3.99 x10 <sup>17</sup>	2.64	4.52

Note, de la Tabla 7.1, que aplicar un RTP de 8 s hace que se incremente ligeramente la densidad de huecos y la movilidad mientras que la resistividad se reduce un poco, en comparación con la muestra de ZnTe sin RTP (ZnTe:N-IA). Lo anterior puede atribuirse a que el RTP propicia un reacomodo de la red cristalina, beneficiando estos parámetros en la muestra ZnTe:N-3A-8s [58]. Igualmente, se puede apreciar que cuando el tiempo de RTP se incrementa de 8 s a 15 s, la densidad de huecos aumenta desde 3.11 x10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> a 1.79 x10<sup>18</sup>, respectivamente y se reduce hasta 3.99 x10<sup>17</sup> cuando se utiliza un tiempo de 20 s. Este incremento

en la densidad de huecos puede deberse a que un tiempo de RTP de 15 s promueve una ligera mejoría en la calidad cristalina de la película ZnTe:N-3D-15s . Es decir, se promueve un mejor arreglo atómico de la red cristalina para esta muestra, reduciendo defectos e imperfecciones en ella. Por otro lado, puede que exista una mayor concentración atómica de Te en la película ZnTe:N-3D-15s, ya que en un estudio previo se menciona que una ligera discrepancia en la estequiometría de las películas de ZnTe:N (Zn:Te = 0.58) genera un aumento en la densidad de huecos [12]. Lo anterior es derivado por vacancias de Zn en la red cristalina, dejando iones de  $\text{Te}^{2-}$  sin estar enlazados, permitiendo este incremento en la cantidad de portadores positivos. Para tiempos mayores a 15 s la densidad de portadores se reduce, lo cual puede deberse a una disminución estequiométrica por vacancias de Te, provocada por el incremento en el tiempo de RTP [12]. Los valores de movilidad en la Tabla 7.1 siguen una tendencia similar a la densidad de huecos; pasando desde 1.88 a 3.53  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , en las películas con RTP a 8 s y 15 s, respectivamente, después se reduce ligeramente para el mayor tiempo utilizado. Esto puede ser explicado a que un tiempo de 15 s pudo haber promovido un ligero crecimiento en el tamaño de grano de la muestra ZnTe:N-3D-15s, lo cual posibilita disminuir la dispersión de los portadores mayoritarios debido a un decremento en la densidad de fronteras de grano [59]. De la Tabla 7.1, se encontró que la menor resistividad fue para la muestra con 15 s de RTP. Esto se debe a que para altos valores de movilidad y de densidad de huecos se obtiene una mejoría en la resistividad de las películas de ZnTe:N debido a su relación inversamente proporcional [60]. Es importante mencionar que la impurificación con nitrógeno en películas de ZnTe reduce hasta tres órdenes de magnitud este parámetro eléctrico [12].

## **7.2. Influencia del RTP en dispositivos solares CdS/CdTe/ZnTe:N**

Se fabricaron los dispositivos fotovoltaicos ZnTe:N-sin/RTP y ZnTe:N-RTP15s con una configuración de ZnO y ZnTe:N crecidas a través de un sistema de erosión catódica a RF mientras que el CdS y el CdTe fueron depositados por medio de CBD y CSS, respectivamente. La diferencia entre estas dos celdas solares

radica en que una fue sometida al proceso de RTP por 15s mientras que el otro dispositivo fue evaluado sin este. Además, la celda ZnTe:N-sin/RTP tiene una película de CdS depositada por erosión catódica a RF durante 105 min (véase Figura 6.1) y la celda ZnTe:N-RTP15s tiene una capa de CdS crecida por CDB. La Tabla 7.2 engloba los parámetros eléctricos característicos de los dispositivos fotovoltaicos ZnTe:N-sin/RTP y ZnTe:N-RTP15s.

Tabla 7.2. Parámetros eléctricos de los dispositivos solares ZnTe:N-sin/RTP y ZnTe:N-RTP15s.

<b>Muestra</b>	<b>Capa ZnTe:N</b>	<b>V<sub>oc</sub> (V)</b>	<b>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF (%)</b>	<b>R<sub>serie</sub> (Ω·cm<sup>2</sup>)</b>	<b>R<sub>paralelo</sub> (Ω·cm<sup>2</sup>)</b>	<b>η (%)</b>
ZnTe:N-sin/RTP	-	0.54	18.06	41.77	22.38	421.13	4.09
ZnTe:N-RTP15s	RTP a 15 s	0.70	17.09	49.73	23.77	1010.78	5.95

De la Tabla 7.2 se puede apreciar que la eficiencia del dispositivo solar ZnTe:N-sin/RTP es de 4.09% mientras que la celda ZnTe:N-RTP15s presentó una eficiencia de 5.95%. Esta diferencia radica principalmente en que la celda ZnTe:N-sin/RTP presentó una reducción significativa en su valor de voltaje de circuito abierto en comparación con la celda ZnTe:N-RTP15s, causado por una limitación en el valor de su resistencia en paralelo [61], [62]. La Figura 7.1 exhibe las curvas J-V de los dispositivos ZnTe:N-sin/RTP y ZnTe:N-RTP15s. La notoria diferencia en el comportamiento de las curvas J-V para estas celdas fue ocasionado por el RTP, lo cual mejoró claramente los parámetros eléctricos. Se puede observar de la Figura 7.1, que la celda ZnTe:N-sin/RTP obtuvo un mínimo incremento en la densidad de corriente junto con una reducción sustancial en el voltaje del circuito abierto, y como consecuencia un bajo factor de llenado, en comparación a la celda ZnTe:N-RTP15s. De acuerdo con reportes previos sobre el RTP [13], [58], [63], someter a este procedimiento un dispositivo fotovoltaico de CdTe/ZnTe produce un proceso de

recristalización en el ZnTe, promoviendo un crecimiento del tamaño de grano, con tamaños ligeramente menores a los que se pueden encontrar en el CdTe por CSS (~5  $\mu\text{m}$ ) [64], lo cual reduce la densidad de fronteras de grano y defectos estructurales (reducción de barreras energéticas). Por otro lado, propicia una interdifusión de Zn-Cd en la interfaz ZnTe-CdTe, causando la formación de una capa adicional (ZnCdTe), cuya función es favorecer un acoplamiento de las redes cristalinas entre ambos materiales (reducción de estados superficiales), lo que beneficia el rendimiento del dispositivo solar [13]. Por estas razones, la celda ZnTe-RTP15s obtuvo mejores valores de voltaje de circuito abierto, factor de llenado, resistencia en paralelo y, por ende, una mayor eficiencia de conversión, véase la Tabla 7.2. Entonces, se puede afirmar que el RTP es un paso crucial en el procesamiento de dispositivos solares de CdTe que incorporen ZnTe:N.

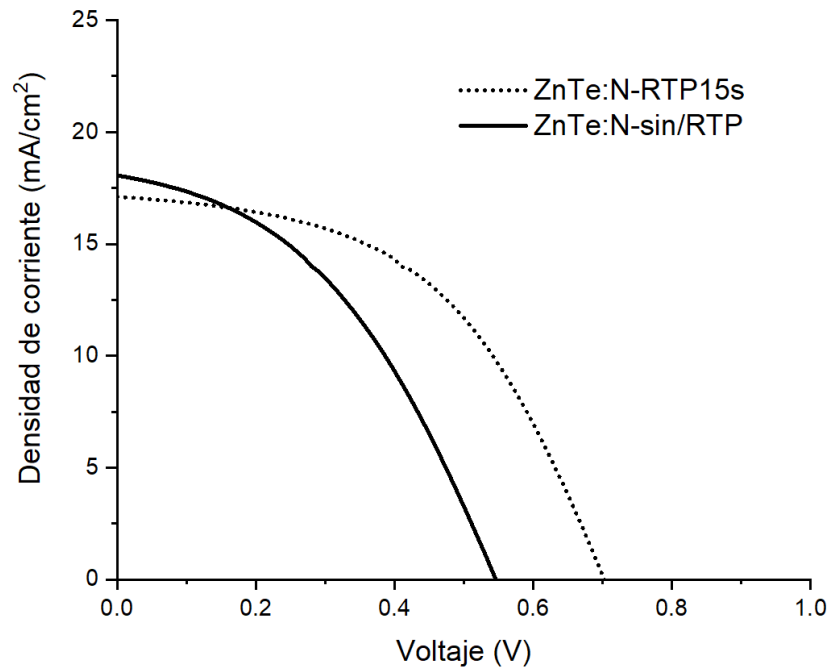


Figura 7.1. Curvas J-V para las celdas ZnTe:N-sin/RTP y ZnTe:N-RTP15s.

### **7.3. Películas de $Sb_xTe_y$ depositadas a través de un sistema de erosión catódica a RF variando el flujo de Ar**

#### **7.3.1. Caracterización estructural**

Los patrones de DRX de las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  obtenidas mediante un sistema de erosión catódica a RF usando flujos de Ar desde 2.5 a 12.5 sccm se presentan en la Figura 7.2a-e). Para el patrón de la muestra depositada a 2.5 sccm, no se identificaron picos de difracción, lo que indica una naturaleza amorfa. Nótese que los patrones de las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  crecidas desde 5.0 sccm a 12.5 sccm muestran un pico intenso en  $\sim 27.80^\circ$ , que puede relacionarse al plano de difracción (101) del Te hexagonal (PDF#36-1452). Ahora bien, picos de difracción pertenecientes a la fase hexagonal  $Sb_2Te_3$  (PDF#15-0874) se encuentran en los patrones de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas empleando 10.0 sccm y 12.5 sccm de flujo de Ar, (refiérase a la Figura 7.2d-e). Estos picos de difracción están localizados en  $34.80^\circ$  y  $40.60^\circ$ , los cuales corresponden a los planos de difracción (1010) y (0111), respectivamente. Además, un flujo de Ar superior a 7.5 sccm promueve la aparición de un pico en  $23.10^\circ$ , relacionado al plano (100) del Te hexagonal.

En un sistema de erosión catódica, el mecanismo de crecimiento de una película consiste en iones de  $Ar^+$  dentro de una cámara de depósito en vacío, los cuales son acelerados hacia el material blanco, chocando y liberando átomos debido a la elevada energía cinética involucrada. Así, estas partículas eyectadas eventualmente alcanzan y se alojan en la superficie del sustrato. Idealmente, los átomos producidos por el proceso de erosión catódica se difunden sobre la superficie del sustrato (átomos adsorbidos), creando centros de nucleación que luego forman cristales [12]. Estas interacciones entre entidades dentro de la cámara tienen como consecuencia la creación de una película delgada. Sin embargo, factores como el flujo de Ar, las propiedades termodinámicas de los átomos erosionados, la temperatura del sustrato, entre otros, pueden afectar la movilidad

de los átomos adsorbidos, así como su tasa de difusión [65]. Así, los átomos adsorbidos que constituyen las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  solo se vieron influenciados por los cambios en el flujo de Ar, debido a que las demás variables de depósito se mantuvieron constantes.

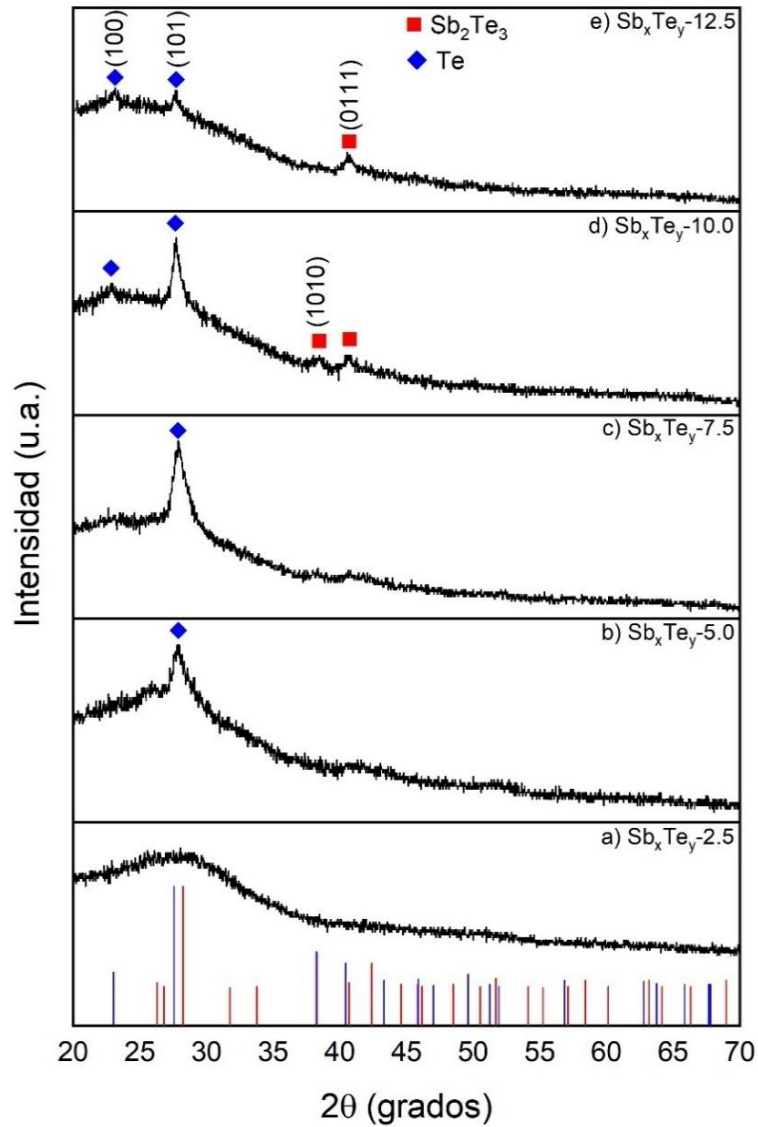


Figura 7.2. Patrones de DRX de las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  obtenidas a través de un sistema de erosión catódica a RF con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm.

Con un bajo flujo de Ar (presión de trabajo baja), el recorrido libre medio de las partículas que viajan en el plasma es igual o incluso mayor que la distancia blanco-sustrato, lo que significa que la probabilidad de colisión entre partículas se reduce drásticamente [66], provocando que más átomos eyectados puedan llegar a la superficie del sustrato y, a su vez, que adquieran más energía cinética, llegando al sustrato con energía suficiente (alta movilidad) para una mayor difusión superficial en el sustrato [66], [67], propiciando así la evolución de una película delgada. Sin embargo, este proceso tiene un efecto contraproducente: entidades provenientes del blanco con alta energía cinética condensando sobre la película inicial reduce la tasa de difusión de las partículas ya adsorbidas, debido a que estos terminan sepultados por los átomos adsorbidos posteriormente. Esto provoca que los átomos adsorbidos no tengan tiempo suficiente para difundirse a sitios de baja energía [68]. Por esta razón, el grado de unión entre los átomos adsorbidos se ve afectado. Esto inhibe la conformación de centros de nucleación y finalmente una baja cristalización. Por lo tanto, la muestra depositada con el flujo de Ar más bajo presenta una naturaleza amorfa (Figura 7.2a). Al aumentar a 5.0 sccm y 7.5 sccm el flujo de Ar, se producen colisiones más energéticas en la atmósfera de crecimiento, lo que puede inducir una disminución del efecto indeseable mencionado anteriormente, permitiendo una movilidad relativamente mayor de los átomos adsorbidos, lo cual permite estructurar centros de nucleación. Así, el cristal con orientación (101) se ve favorecido termodinámicamente (véase Figura 7.2b-c). Los difractogramas de las muestras de  $Sb_xTe_y$  a diferentes flujos de Ar indican que, para el flujo de Ar más bajo, se obtiene una película delgada de  $Sb_xTe_y$  amorfa y, a flujos de Ar más altos (>2.5 sccm), la fase de Te hexagonal predomina sobre la fase de  $Sb_2Te_3$  en las películas delgadas. Esto puede explicarse debido a que la masa atómica del Sb es mayor que la del Te elemental [67]. Además, el elemento Te tiene una mayor proporción estequiométrica en el material blanco; por lo tanto, es más probable que se liberen átomos de Te del blanco. Por lo tanto, un mayor número de partículas de Te pueden llegar a la superficie del sustrato, favoreciendo termodinámicamente cristales de Te en las muestras de  $Sb_xTe_y$ , depositadas desde 5.0 sccm a 12.5



sccm (refiérase a Figura 7.2b-e). Por otro lado, la aparición de planos de difracción pertenecientes a la fase  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  en las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  depositadas a 10.0 sccm y 12.5 sccm se debe a los incrementos en el flujo de Ar, lo que significa que un mayor bombardeo de iones sobre el material blanco aumenta la eyección de átomos de Sb. Estos átomos de Sb liberados pueden ser dispersados por iones Ar durante su viaje hacia el sustrato; sin embargo, las partículas de Sb son más reflectivas debido a la diferencia entre las masas atómicas del Sb y Ar [67]. Así, más átomos de Sb pueden alcanzar el sustrato, propiciando la formación de cristales correspondientes al compuesto de interés, como en las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -10.0 y  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -12.5, véase Figura 7.2d-e).

La Tabla 7.3 engloba las características estructurales relacionadas con las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  obtenidas con distintos flujos de Ar. Estos aspectos estructurales se calcularon a partir de los patrones de DRX de la fase de Te hexagonal, ya que es la fase principal en las películas delgadas. Las constantes de red para Te se obtuvieron para las muestras  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -10.0 y  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -12.5 mediante la siguiente ecuación [69]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} \cdot (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (7.1)$$

El tamaño de cristalito se calculó para el pico predominante (101) en las películas delgadas de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  a diferentes flujos de Ar, utilizando la relación de Debye – Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (7.2)$$

Donde  $\lambda$  describe la longitud del rayo X,  $k$  representa la constante del factor de forma, siendo de 0.9,  $\beta_{hkl}$  se refiere al ancho medio a la altura máxima (FWHM) y  $\theta$  corresponde al ángulo de difracción. El microestrés ( $\epsilon$ ) y la densidad de dislocaciones ( $\delta$ ) en la red cristalina debido a defectos se estimaron mediante las fórmulas  $\epsilon = 4/\tan\theta$  y  $\delta = 1/D^2$ , respectivamente.

Tabla 7.3 Constantes de red, tamaño de cristalito, microestrés, densidad de dislocaciones, espesor y tasa de crecimiento de las muestras de  $Sb_xTe_y$  con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm.

Muestra	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Plano de difracción	FWHM (°)	$D$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{15}$ (líneas /m <sup>2</sup> )	Espesor (nm)	Tasa de crecimiento (nm/min)
PDF#36- 1452	4.46	5.93	102	-	-	-	-	-	-	-
$Sb_xTe_y$ -2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	362	4.02
$Sb_xTe_y$ -5.0	-	-	-	-	0.93	9	16.40	13.00	337	3.74
$Sb_xTe_y$ -7.5	-	-	-	-	0.82	10	14.30	9.93	237	2.63
$Sb_xTe_y$ - 10.0	4.48	5.75	100	(101)	0.57	14	10.10	4.87	180	2.00
$Sb_xTe_y$ - 12.5	4.44	5.98	102	-	0.51	16	9.00	3.86	130	1.44

De acuerdo con la Tabla 7.3, la constante de red  $a$  no se ve afectada considerablemente en comparación con los valores estándar de la carta cristalográfica (PDF#36-1452), mientras que el valor  $c$  cambia notablemente. Esta variación, en la muestra depositada a 10.0 sccm, podría atribuirse a los esfuerzos de compresión producidos por el bombardeo de partículas a lo largo del eje  $c$  [70], [71]; por este motivo, el volumen de la celda unidad se ve reducido ligeramente. Por otra parte, el incremento en el valor de  $c$ , de la muestra  $Sb_xTe_y$ -12.5, está asociado con defectos de antisitio producidos por Sb en la red, ya que el radio atómico del Sb es mayor que del Te [72]. Téngase en cuenta que cuando aumenta el flujo de Ar, hay un estrechamiento en el FWHM de las muestras, lo que sugiere un mejor arreglo atómico del cristal (101) en las películas delgadas [73]. Además, esta reducción en los valores de FWHM también implica un aumento del tamaño de los cristalitos dado que son parámetros inversamente proporcionales. Este agrandamiento en los

tamaños de cristalito en las películas delgadas de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  puede deberse a que los átomos adsorbidos tienen una mayor movilidad para difundir hacia los límites de los granos, causado por incrementos en el flujo de Ar. El microestrés y la densidad de dislocaciones disminuyen conforme se alarga el tamaño del cristalito [74], véase la Tabla 7.3. Además, el espesor de las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  está altamente influenciado por el flujo de Ar; conforme se incrementa éste, hay un decremento en el espesor de las películas. Cuantos más iones de  $\text{Ar}^+$ , más colisiones se producen en la atmósfera de crecimiento, lo que conduce a que menos átomos expulsados lleguen a la superficie del sustrato. Por tanto, el espesor de estas películas se reduce [75]. Esta disminución en el espesor de la película de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  se puede corroborar a través de la tasa de crecimiento presente en la Tabla 7.3, ya que este disminuye al elevar el flujo de Ar, pasando de 4.02 nm/min a 1.44 nm/min para las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -2.5 y  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -12.5, respectivamente.

Se exhiben los espectros Raman de las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  obtenidas con diferentes flujos de Ar a través de un sistema erosión catódica a RF en la Figura 7.3. Las películas delgadas de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  depositadas con diferentes flujos de Ar tienen los modos Raman  $A_1$  y  $E^2$ , atribuidos a los enlaces Te-Te dentro de la estructura cristalina hexagonal del Te (véase Figura 7.3a-e) [76]. El modo del fonón Raman  $A_1$  se describe como el movimiento de átomos de Te en el plano basal, mientras que el  $E^2$  se genera por rotaciones vibracionales de partículas de Te en el eje  $a$  [76]. En las películas delgadas de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  depositadas desde 5.0 sccm a 12.5 sccm, los modos  $A_1$  y  $E^2$  se ubican en  $120\text{ cm}^{-1}$  y  $138\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, mientras que en la muestra  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -2.5 se encuentran en  $124\text{ cm}^{-1}$  y  $149\text{ cm}^{-1}$ . Estos dos desplazamientos hacia una frecuencia más alta son señales que pueden ser atribuidas a la conformación de Te amorfo en el material [77]. Tenga en cuenta que el espectro de la muestra  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -2.5 tiene señales amplias y no bien definidas, lo cuales son otros indicadores de su pobre cristalinidad [78], de acuerdo con el análisis de DRX. En las muestras  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -10.0 y  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -12.5, la aparición de la señal amplia y de baja intensidad en  $\sim 94\text{ cm}^{-1}$  (véase Figura 7.3d-e), atribuida a la banda

Raman  $E^1$ , representa el estiramiento asimétrico a lo largo del eje  $c$  en la red cristalina hexagonal de Te. Note que los modos Raman asociados con el compuesto  $Sb_2Te_3$  no se detectaron en las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas a diferentes flujos de Ar porque la espectroscopía Raman es una caracterización superficial, la cual tiene limitaciones de profundidad [79]. Para la longitud de laser empleada (632 nm) se logra una profundidad de penetración en la muestra de aproximadamente 30 nm [80]. Este alcance de lectura en la muestra podría limitar el análisis estructural, sin embargo, dado la naturaleza nanométrica de las muestras, se puede establecer que existe una mayor presencia cristales pertenecientes a la fase Te hexagonal en las películas de  $Sb_xTe_y$ .

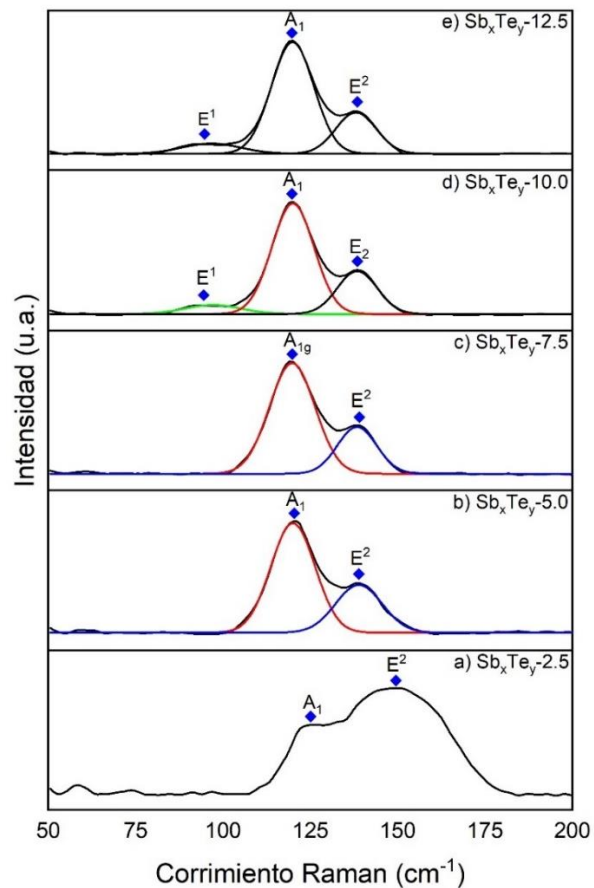


Figura 7.3. Espectros Raman de las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm.

Estimaciones composicionales de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas a diferentes flujos de Ar se evaluaron por medio de lecturas de EDS. La Tabla 7.4 presenta las concentraciones atómicas de Sb y Te elementales, así como la relación Sb:Te. Es de destacar que la concentración atómica de Te disminuye con un aumento en el flujo de Ar. Esta reducción se atribuye al hecho de que es más probable que los átomos de Te sean dispersados por los iones  $Ar^+$  durante su viaje hacia el sustrato que los átomos de Sb, dado que la masa atómica del Sb es mayor que la del Te [67]. Por lo tanto, el aumento en la concentración atómica de Sb implica que las partículas de Sb son más reflectivas con otras entidades en su camino hacia el sustrato, contribuyendo sustancialmente en la composición de las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  (véase Tabla 7.4). Estos resultados concuerdan bien con el análisis de DRX. Además, la composición química de las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  está altamente relacionada con las propiedades eléctricas [67]; por ejemplo, un exceso de Te en películas delgadas de  $Sb_2Te_3$  limita defectos nativos en la red (vacancias de Sb), lo cual disminuye su densidad de portadores y con ello la conductividad eléctrica [72].

Tabla 7.4. Concentraciones atómicas de Sb y Te de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas a través de un sistema de erosión catódica a RF con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm.

Muestra	Sb (% at.)	Te (% at.)	Relación Sb:Te
$Sb_xTe_y$ -2.5	25.6 ± 1.4	74.5 ± 2.8	0.34
$Sb_xTe_y$ -5.0	42.6 ± 1.5	57.4 ± 2.3	0.74
$Sb_xTe_y$ -7.5	44.7 ± 1.1	55.3 ± 2.4	0.81
$Sb_xTe_y$ -10.0	46.2 ± 1.1	53.8 ± 1.8	0.86
$Sb_xTe_y$ -12.5	48.9 ± 1.6	51.1 ± 2.5	0.96

### 7.3.2. Caracterización morfológica

Micrografías SEM fueron tomadas para inspeccionar las características superficiales de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas a 2.5 sccm (Figura. 7.4a), 5.0 sccm (Figura 7.4b), 7.5 sccm (Figura 7.4c), 10.0 sccm (Figura 7.4d) y 12.5 sccm (Figura 7.4e). La Figura 7.4a) se caracteriza por una superficie lisa acompañada de algunas partículas nanoesféricas (con un diámetro de alrededor de 50 nm) dispersadas aleatoriamente sobre ella. La textura plana de su superficie es consecuencia de la activación adicional térmica de las partículas adsorbidas. Esta activación se debe al bombardeo de partículas de alta energía facilitado por el bajo flujo de Ar utilizado, provocando una elevación en la temperatura del sustrato [81], lo cual promueve una mayor difusión superficial. En otras palabras, una morfología plana se debe a la difusión superficial mejorada térmicamente por el bombardeo de partículas sobre la película delgada de  $Sb_xTe_y$ . Esta difusión superficial promovida llena las regiones vacías de la película y, a su vez, el bombardeo de partículas produce un efecto de pulido que eventualmente genera una superficie lisa [66], [81]. Sin embargo, esta difusión térmica adicional de los átomos adsorbidos junto con la energía térmica relativamente baja aplicada al sustrato aún es insuficiente para inducir la formación de granos visibles bien definidos en la película [82], [83]. Los nanoaglomerados en la muestra de la Figura 7.4a) pueden estar formados por partículas acumuladas en el plasma que pudieron haberse depositado después de detener el proceso de erosión catódica propiciado por el bajo flujo de Ar [67]. Un incremento en el flujo de Ar más allá de 2.5 sccm cambia ligeramente la morfología de la superficie, véase Figura 7.4b-e). La notable ligera irregularidad superficial en estas películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  (Figura 7.4b-e) puede explicarse por dos razones: (i) partículas de la atmósfera de crecimiento que inciden sobre la superficie de película en ángulos oblicuos, producidos por interacciones entre los átomos erosionados y entidades en el gas de trabajo a flujos de Ar más elevados (> 2.5 sccm), y (ii) movilidad insuficiente de los átomos adsorbidos para difusión superficial, resultado de una temperatura de sustrato relativamente baja [12], [84].

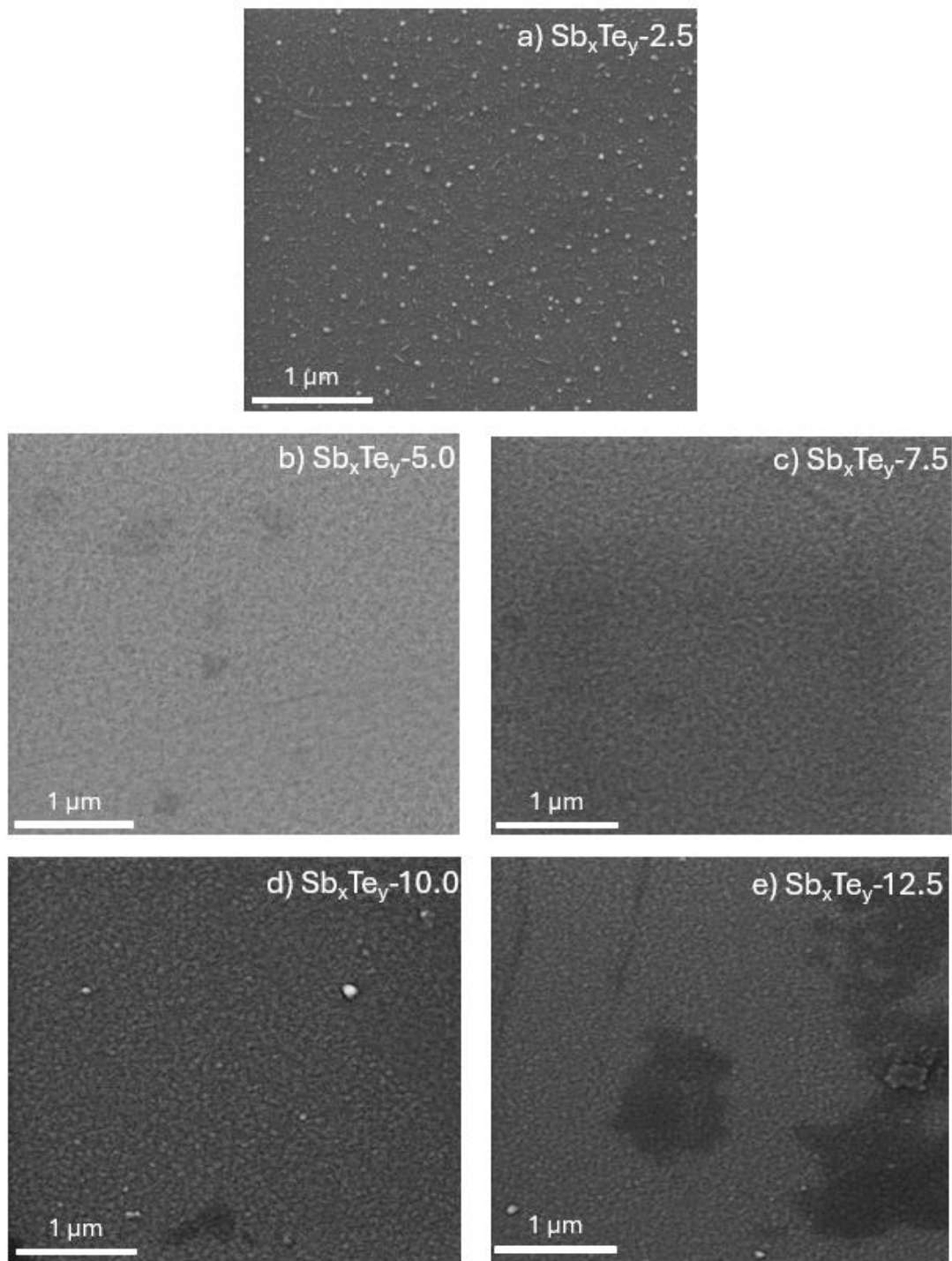


Figura 7.4. Micrografías SEM de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm.

Note que las imágenes SEM de las muestras depositadas desde 5.0 sccm a 12.5 sccm (Figura 7.4b-e) tienen regiones con un mayor contraste que pueden indicar áreas con una mayor densidad estructural y que también pueden describirse mediante (ii). La discusión sobre la caracterización morfológica sugiere que una superficie completamente plana/lisa consistente de granos visibles no bien definidos (Figura 7.4a) es un indicador de una estructura cristalina nula (material amorfo), mientras que una irregularidad superficial ligeramente perceptible puede indicar una mejora en la calidad cristalina (Figura 7.4b-e) [85], de acuerdo con el análisis de DRX. Por otro lado, estas propiedades morfológicas en las muestras de  $Sb_xTe_y$  depositadas mediante un sistema de erosión catódica a RF a diferentes flujos de Ar coinciden bien con las zonas T e I descritas en el modelo de zonas estructurales de Thornton bajo las condiciones de crecimiento establecidas, tal y como se observa en la Figura 7.5 [82].

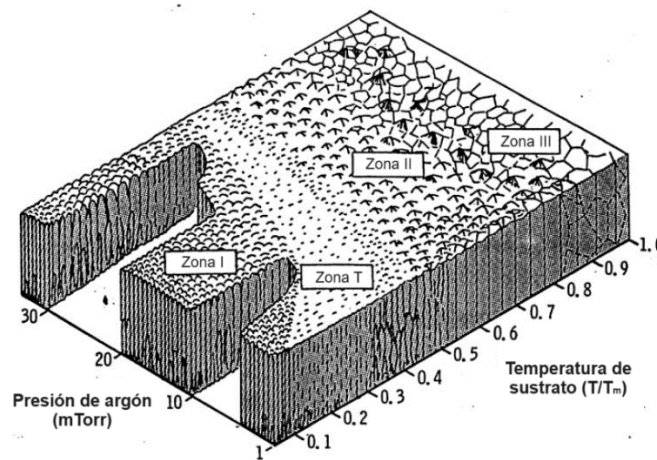


Figura 7.5. Modelo de zonas estructurales de Thornton [85].

### 7.3.3. Caracterización óptica

Los espectros de transmitancia de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF a diferentes flujos de Ar se exhiben en la Figura 7.6a). Note que el porcentaje de transmitancia, para las muestras depositadas



desde 2.5 sccm hasta 12.5 sccm, es prácticamente cero en la zona del visible. A medida que se avanza hacia la región del infrarrojo cercano (NIR), la muestra de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  depositada con un flujo de 2.5 sccm tiene un aumento gradual en esta zona, alcanzando un valor máximo de 69.53%, es decir, tiene el valor de transmitancia más alto en comparación con el resto de las películas delgadas de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ . Este comportamiento de transmitancia en la NIR de la muestra  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -2.5 está asociado con su naturaleza amorfa (véase Figura 7.6a).

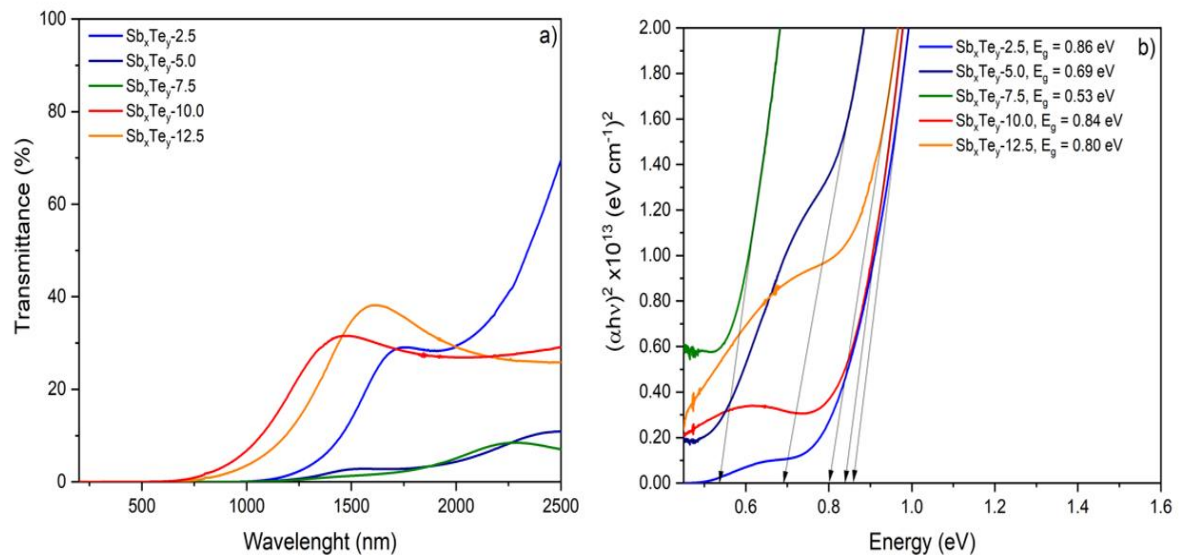


Figura 7.6. a) Espectros de transmitancia y b) estimaciones del ancho de banda prohibida de las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  depositadas en un sistema de erosión catódica a RF con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm.

La naturaleza amorfa de la muestra  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -2.5 puede que limite la disponibilidad de estados deslocalizados en el orbital  $\text{Te}5p^4$  (banda de valencia) para la absorción de fotones. Esta limitación surge de la presencia de una variedad de longitudes y ángulos de enlaces atómicos, causado por la ausencia de periodicidad en la estructura cristalina [86], [87]. Por ende, el aumento observado en la absorbancia de las muestras  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -5.0 y  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -7.5 se puede atribuir a una mayor disponibilidad de estados en el orbital  $\text{Te}5p^4$ , como resultado de su mayor

grado de cristalinidad, como se discutió en el análisis de DRX. Por otro lado, las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas a 10.0 sccm y 12.5 sccm exhiben espectros de transmitancia similares, con porcentajes de NIR de 31.56% y 36.16%, respectivamente, junto con bordes de absorción bien definidos. La semejanza en sus curvas puede verse influenciada por la coexistencia de las fases Te y  $Sb_xTe_y$  en estas películas delgadas, así como por su comparable espesor. Sin embargo, estos porcentajes de transmitancia, en contraste con las demás películas de  $Sb_xTe_y$ , pueden atribuirse a que sus valores de espesor son relativamente bajos (véase Tabla 7.3).

La Figura 7.6b) muestra las estimaciones del ancho de banda prohibida de las muestras de  $Sb_xTe_y$  depositadas con diferentes flujos de Ar, empleando el método de Tauc a partir de mediciones de absorbancia. Estas estimaciones se calcularon ajustando la parte lineal de la curva  $h\nu$  (energía del fotón) contra  $(\alpha h\nu)^2$  al eje X. Los valores para el ancho de banda prohibida de las muestras de  $Sb_xTe_y$  depositadas mediante un sistema de erosión catódica a RF variaron entre 0.53 eV y 0.86 eV. Note que el ancho de banda prohibida de la muestra amorfa  $Sb_xTe_{y-2.5}$  es de 0.86 eV, cuyo valor es mayor en comparación con las muestras de  $Sb_xTe_y$  depositadas desde 5.0 sccm a 12.5 sccm (véase Figura 7.6b), las cuales tienen un mayor grado de cristalinidad. En una estructura amorfa, los estados electrónicos en las bandas de valencia ( $Te5p^4$ ) relacionadas con los iones de Te, se vuelven más localizados. Una transición óptica ocurre cuando un electrón se mueve a través de la región prohibida hacia la banda de conducción desde un estado electrónico deslocalizado, lo que significa que los estados localizados no contribuyen significativamente a las transiciones ópticas [86]. Por esta razón, hay un incremento en el valor del ancho de banda prohibida en la muestra amorfa de  $Sb_xTe_y$ . Cuando el flujo de Ar se incrementa a 5.0 sccm y 7.5 sccm, se observa una reducción en los anchos de banda prohibida, alcanzando valores de 0.69 eV y 0.53 eV, respectivamente. Esta reducción está asociada con la presencia de la fase Te en estas muestras de  $Sb_xTe_y$ , ya que películas delgadas de Te se caracterizan por

tener un ancho de banda prohibida relativamente bajo (0.35 - 0.39 eV) [88]. Los valores obtenidos en las muestras  $Sb_xTe_y$ -5.0 y  $Sb_xTe_y$ -7.5 concuerdan bien con un trabajo previo sobre películas delgadas de Te obtenidas por erosión catódica a RF [89]. Las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  depositadas a 10.0 sccm y 12.5 sccm tienen anchos de banda prohibida de 0.84 eV y 0.80 eV, respectivamente, lo que sugiere un aumento en la densidad de estados localizados en la banda de valencia, propiciado por sus espesores relativamente bajos [90], véase Tabla 7.3. Este particular fenómeno se ha reportado para películas de  $Sb_2Te_3$ , donde una reducción en el espesor de hasta los 100 nm, incrementa el ancho de banda prohibida en 0.4 eV [91]. Otro estudio igualmente de películas de  $Sb_2Te_3$  establece que tuvieron un ligero aumento en su energía de ancho de banda desde 0.28 – 0.31 eV a 0.54 – 0.56 eV cuando se reduce el espesor [92]. Además, se ha reportado en un trabajo previo esta particular característica para películas de CdS [90].

#### **7.3.4. Caracterización eléctrica**

La densidad de huecos ( $n$ ), la movilidad ( $\mu$ ) y la resistividad ( $\rho$ ) de las muestras de  $Sb_xTe_y$  depositadas con distintos flujos de Ar se presentan en la Figura 7.7. La densidad de huecos aumenta desde  $9.49 \times 10^{17}$  a  $1.87 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  cuando el flujo de Ar aumenta de 2.5 sccm a 7.5 sccm. Luego, la densidad de huecos disminuye a  $6.59 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  con el flujo de Ar más alto utilizado, véase la Figura 7.7a). La baja concentración de portadores para la muestra  $Sb_xTe_y$ -2.5 se atribuye a su excesiva concentración atómica de Te [72], como lo indican las mediciones de EDS. Generalmente, la concentración de portadores en películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  está significativamente influenciada por la composición química [93], [94]. El incremento sustancial en la densidad de huecos al aumentar el flujo de Ar a 7.5 sccm puede atribuirse al aumento en la intensidad del pico atribuido al plano (101) Te en comparación con la muestra  $Sb_xTe_y$ -5.0 (véase Figura 7.2b-c), junto con la disminución en la concentración atómica de Te, como se observa en la Tabla 7.4. Además, un estudio reciente demostró que una fuerte contribución del plano de difracción de (101)Te está relacionada con altas densidades de huecos en películas

delgadas de Te por erosión catódica a RF [89]. Por otro lado, la reducción gradual en la densidad de huecos de las muestras  $Sb_xTe_y$ -10.0 y  $Sb_xTe_y$ -12.5 puede deberse al aumento en la concentración atómica de Sb (véase Tabla 7.4), lo que resulta en inserciones sustitucionales de Sb ( $Te_{Sb}$ ) dentro de la estructura atómica; defectos por antisitio, fomentados por una pequeña diferencia en sus electronegatividades [72]. Los valores de movilidad varían entre 1.73 y 3.06  $cm^2/V\cdot s$ , para las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  obtenidas con flujos de Ar de 2.5 sccm y 7.5 sccm, respectivamente, véase Figura 7.7a). Nótese que la movilidad alcanza su valor más bajo para la muestra  $Sb_xTe_y$ -2.5 caracterizada por una naturaleza amorfa, según el análisis estructural, porque al no tener un arreglo atómico periódico coexisten más límites de grano y defectos en esta película delgada. Al aumentar el flujo de Ar a 5.0 sccm y 7.5 sccm, la movilidad aumenta debido a un mayor grado de cristalinidad, lo que implica un decremento en la dispersión de las cargas mayoritarias por imperfecciones de la red cristalina. Sin embargo, el valor de movilidad se reduce ligeramente para las muestras depositadas a 10.0 sccm y 12.5 sccm, ya que estas películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  son policristalinas, lo que lleva a una mayor dispersión de los portadores de carga inducida por los límites de grano atribuidos a la mezcla de cristales de Te y  $Sb_xTe_y$ . La resistividad está determinada por la densidad de huecos y la movilidad mediante la ecuación  $\rho=1/nq\mu$ . Por lo tanto, a valores bajos de densidad de huecos y movilidad, existe una alta resistividad en la película delgada, como en la muestra  $Sb_xTe_y$ -2.5, véase la Figura 7.7b) y la Tabla 7.5. Note que cuando el flujo de Ar aumenta a 5.0 sccm, la resistividad se reduce significativamente, alcanzando un valor de 1.09  $\Omega\cdot cm$ , y disminuye aún más a flujos de Ar más altos (7.5 sccm – 12.5 sccm), oscilando valores de resistividad entre  $3.17 \times 10^{-1} \Omega\cdot cm$  y  $5.79 \times 10^{-1} \Omega\cdot cm$ . La Tabla 7.5 engloba las lecturas del efecto Hall de películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  depositadas mediante erosión catódica a RF a 200 °C y diferentes flujos de Ar.

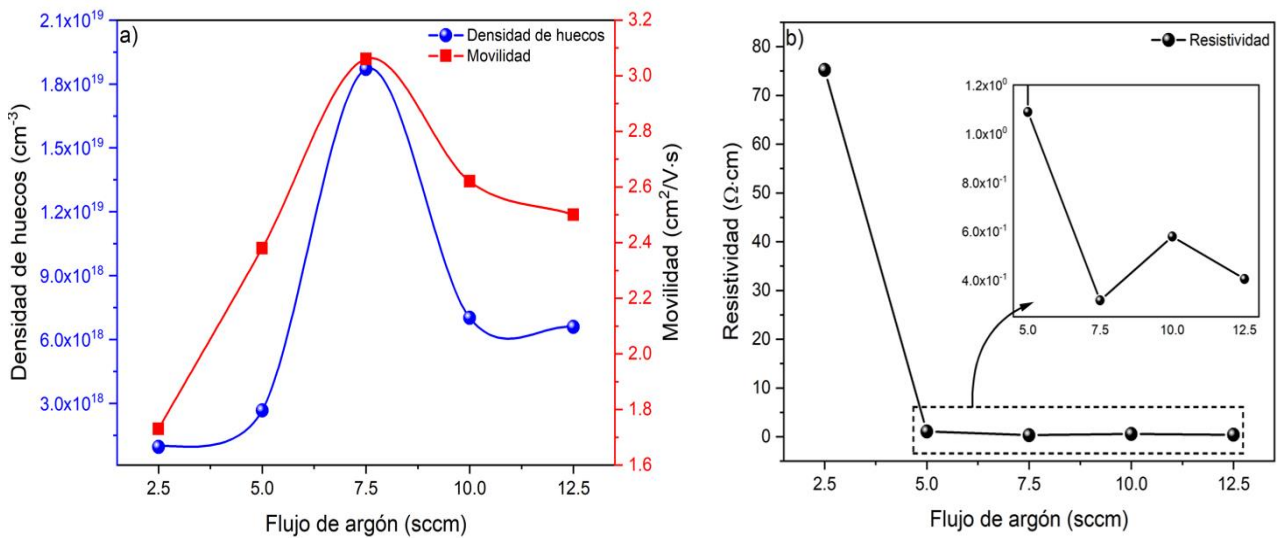


Figura 7.7. a) Densidad de huecos, movilidad y b) resistividad de las muestras de  $Sb_xTe_y$  depositadas en un sistema de erosión catódica a RF con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm.

Tabla 7.5. Resultados del efecto Hall de las muestras de  $Sb_xTe_y$  depositadas en un sistema de erosión catódica a RF con flujos de Ar de 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 y 12.5 sccm.

Muestra	Propiedades eléctricas		
	Densidad de huecos ( $cm^{-3}$ )	Movilidad ( $cm^2/V\cdot s$ )	Resistividad ( $\Omega\cdot cm$ )
$Sb_xTe_y$ -2.5	$9.49 \times 10^{17}$	1.73	75.20
$Sb_xTe_y$ -5.0	$2.67 \times 10^{18}$	2.38	1.09
$Sb_xTe_y$ -7.5	$1.87 \times 10^{19}$	3.06	$3.17 \times 10^{-1}$
$Sb_xTe_y$ -10.0	$7.07 \times 10^{18}$	2.62	$5.79 \times 10^{-1}$
$Sb_xTe_y$ -12.5	$6.59 \times 10^{18}$	2.50	$4.05 \times 10^{-1}$

## 7.4. Películas de $Sb_xTe_y$ obtenidas por erosión catódica a RF con diferentes temperaturas de sustrato

### 7.4.1. Caracterización estructural

Los difractogramas de las muestras de  $Sb_xTe_y$  depositadas mediante un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato desde 200 °C a 400 °C y un flujo de Ar de 2.5 sccm se exhiben en la Figura 7.8a-e). Note que cuando la temperatura se eleva a 250 °C, la presencia de un pico prominente a  $\sim 27.80^\circ$  atribuido al plano de difracción (101) del Te hexagonal se vuelve bastante visible y se traslapa con el pico en  $\sim 28.35^\circ$ , perteneciente al plano (015) del compuesto  $Sb_2Te_3$ . Cuando se eleva la temperatura de sustrato a 300 °C, es posible apreciar que los planos (101)Te y (015) $Sb_2Te_3$  todavía están traslapados pero se vuelven más definidos. Los patrones de las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  depositadas desde 300 °C a 400 °C tienen los planos de difracción (015) y (1010), ubicados en  $28.25^\circ$  y  $38.20^\circ$ , respectivamente, los cuales corresponden a la fase de  $Sb_2Te_3$ , como se muestra en la Figura 7.8c-e). Observe que el plano de difracción (1010) aumenta de intensidad y se vuelve más estrecho conforme aumenta la temperatura desde 250 °C a 400 °C. Además, se pueden identificar otros picos de difracción centrados en  $46.11^\circ$  y  $63.10^\circ$ , correlacionados con los planos de difracción (116) y (1019) del  $Sb_2Te_3$ , respectivamente, en las películas obtenidas a 300 °C y 350 °C (refiérase a Figura 7.8c-d). Un pico adicional a  $26.04^\circ$ , asociado con el cristal (009) $Sb_2Te_3$ , es visible en las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas a 350 °C y 400 °C, véase Figura 7.8d-e). Note que el plano de difracción (1018) $Sb_2Te_3$  a  $54.17^\circ$  se ve favorecido a una temperatura de crecimiento de 400 °C, así como él (1019) $Sb_2Te_3$ . Estos resultados indican que, en las muestras de  $Sb_xTe_y$  depositadas mediante erosión catódica a RF, se promueve la formación de la fase  $Sb_2Te_3$  al elevar la temperatura de depósito.

La naturaleza amorfa de la muestra de  $Sb_xTe_y$  obtenida con una temperatura de 200 °C (véase Figura 7.8a), se analizó en la sección 7.3.1 y se agregó aquí para

analizar y comparar adecuadamente el impacto de elevar temperatura de sustrato en las muestras de  $Sb_xTe_y$ .

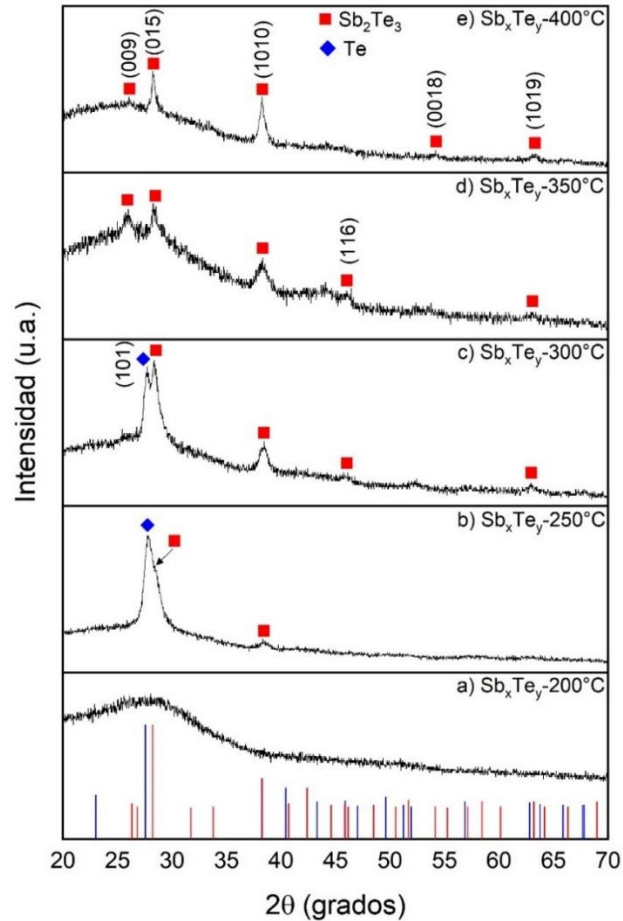


Figura 7.8. Difractogramas de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C.

Generalmente, incrementar la temperatura genera que los átomos del sustrato adquieren mayor energía térmica, la cual se transfiere a los átomos entrantes, induciendo una mejora en su movilidad y tasa de difusión [12]. Esto conduce a un mayor acoplamiento de los átomos, promoviendo el crecimiento de cristales de  $Sb_2Te_3$  en la muestra de  $Sb_xTe_y$ . A partir de los patrones de las muestras de  $Sb_xTe_y$  depositadas a 250 °C y 300 °C en la Figura 7.8b-c), note que las fases

de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  y Te coexisten en estas películas delgadas debido a la diferencia que existe entre los rendimientos de erosión del Te y Sb, como explicó en la sección 7.3.1. Las temperaturas de sustrato de 250 °C y 300 °C propician la segregación de Te hexagonal, lo cual puede confirmarse debido al crecimiento del cristal (101), véase Figura 7.8b-c). Con mayores incrementos en la temperatura de sustrato, es probable que ocurra un proceso de recristalización debido a una elevada velocidad de difusión de los átomos adsorbidos [85], causando la formación de cristales relacionados con el  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Así, las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  obtenidas a 350 °C y 400 °C solo presentan planos de difracción correspondientes al compuesto  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (diríjase a la Figura 7.8d-e).

Los difractogramas de las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  con distintas temperaturas de sustrato muestran que una temperatura de sustrato de 200 °C es inadecuada para promover una correcta cristalización en la película delgada, mientras que temperaturas de sustrato de 250 °C y 300 °C inducen una mezcla de Te hexagonal y  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  romboédrico en las películas delgadas. A temperaturas de sustrato mayores ( $\geq 350$  °C), la contribución de los segregados de Te se erradica, permitiendo la evolución del compuesto de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Por lo tanto, se puede inferir a partir de estos resultados de DRX, que la acción de la energía térmica aplicada al sustrato se vuelve un factor de más importancia que el flujo de Ar en la obtención del material  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Las características estructurales de las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  obtenidas con distintas temperaturas de sustrato se muestran en la Tabla 7.6. Estas propiedades se estimaron a partir de la fase de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , dado que aumenta su contribución al elevar la temperatura desde 250 °C a 400 °C. Las constantes de red se calcularon para las muestras  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -350°C y  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -400°C empleando la ecuación (7.1). Se obtuvo el tamaño de cristalito mediante la ecuación (7.2) utilizando el plano de difracción en común (015) presente en las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  obtenidas con distintas temperaturas. Los defectos por  $\epsilon$  y  $\delta$  se evaluaron utilizando las expresiones mencionadas en la sección 7.3.1.



Tabla 7.6. Constantes de red, tamaño de cristalito, microestrés, densidad de dislocaciones, espesor y tasa de crecimiento de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C.

Muestra	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Plano de difracción	FWHM (°)	$D$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{15}$ (líneas /m <sup>2</sup> )	Espesor (nm)	Tasa de crecimiento (nm/min)
PDF#15-0874	4.26	30.45	479	-	-	-	-	-	-	-
$Sb_xTe_y$ - 200°C	-	-	-	-	-	-	-	-	362	4.02
$Sb_xTe_y$ - 250°C	-	-	-	(015)	1.18	7	20.30	20.70	364	4.04
$Sb_xTe_y$ - 300°C	-	-	-		1.09	8	18.80	17.60	379	4.21
$Sb_xTe_y$ - 350°C	4.24	30.82	479		0.85	10	14.70	10.80	350	3.88
$Sb_xTe_y$ - 400°C	4.25	30.76	480		0.45	18	7.73	2.97	338	3.75

Nótese que no hay una variación significativa en el valor de  $a$  en comparación con los datos estándar, mientras que la constante de red  $c$  se alarga notablemente, véase Tabla 7.6. Este alargamiento en el valor de  $c$  en las muestras  $Sb_xTe_y$ -350°C y  $Sb_xTe_y$ -400°C es causado por el reemplazamiento de átomos de Te por átomos Sb (defectos de antisitio), como se menciona en la sección 7.3.1 [72]. Sin embargo, a pesar de estas variaciones en los valores de  $c$ , el volumen de la celda unitaria de las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  no se altera considerablemente. El estrechamiento en los valores de FWHM conforme se eleva la temperatura indica una mejora de cristalinidad [73]. Además, el parámetro de FWHM al estar ligado a los valores de

$D$ , su reducción implica un alargamiento en  $D$ . Este aumento se debe a que los átomos adsorbidos adquieren un mayor grado de movilidad para difundirse hacia los límites de los granos, causado por los incrementos en la temperatura del sustrato. Además, la Tabla 7.6 muestra que tamaños de cristalitas más grandes promueven una reducción en el microestres y la densidad de dislocaciones debido a una relajación en la red cristalina provocada por una mejor disposición atómica. Por otro lado, también se puede observar un decremento en el espesor de las muestras  $Sb_xTe_y$ -350°C y  $Sb_xTe_y$ -400°C, debido a que una mayor energía térmica aplicada al sustrato propicia un proceso de reevaporación en la película, particularmente de átomos de Te, ya que tiene una presión de vapor más elevada que el Sb [95]; Es probable que la reevaporación de los átomos de Sb se produzca a temperaturas superiores a 400 °C [67]. Por lo tanto, la desorción de Te en las muestras  $Sb_xTe_y$ -350°C y  $Sb_xTe_y$ -400°C genera una disminución en el espesor. Además, la reducción en los espesores de estas muestras de  $Sb_xTe_y$  se puede confirmar con la reducción en su tasa de crecimiento, como se muestra en la Tabla 7.6.

Espectros Raman de las muestras de  $Sb_xTe_y$  depositadas mediante erosión catódica a RF temperaturas de sustrato desde 200 °C a 400 °C y un flujo de Ar de 2.5 sccm se presentan en la Figura 7.9a-e) El espectro Raman de la muestra  $Sb_xTe_y$ -200°C tiene dos modos Raman característicos en 124  $cm^{-1}$  y 149  $cm^{-1}$ , los cuales están asociados con Te hexagonal, como se explicó en la sección 7.3.1. Los espectros Raman de las muestras  $Sb_xTe_y$ -250°C y  $Sb_xTe_y$ -300°C (Figura 7.9b-c) tienen señales en ~94  $cm^{-1}$ , 120  $cm^{-1}$  y 138  $cm^{-1}$ , cuyas frecuencias se asocian a los fonones  $E^1$ ,  $A_1$  y  $E^2$ , respectivamente, relacionadas con Te hexagonal [76]. Las bandas Raman correspondientes a  $A_{1g}$  (1) y  $A_{1g}$  (2) en ~67  $cm^{-1}$  y 165  $cm^{-1}$ , relacionadas con la fase de  $Sb_2Te_3$ , se pueden observar en las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  depositadas entre 250 °C y 400 °C (Figura 7.9b-e) [96]. El modo Raman activo  $A_{1g}$  representa vibraciones del enlace Sb-Te fuera del plano  $c$  en la red cristalina del  $Sb_2Te_3$  [97].

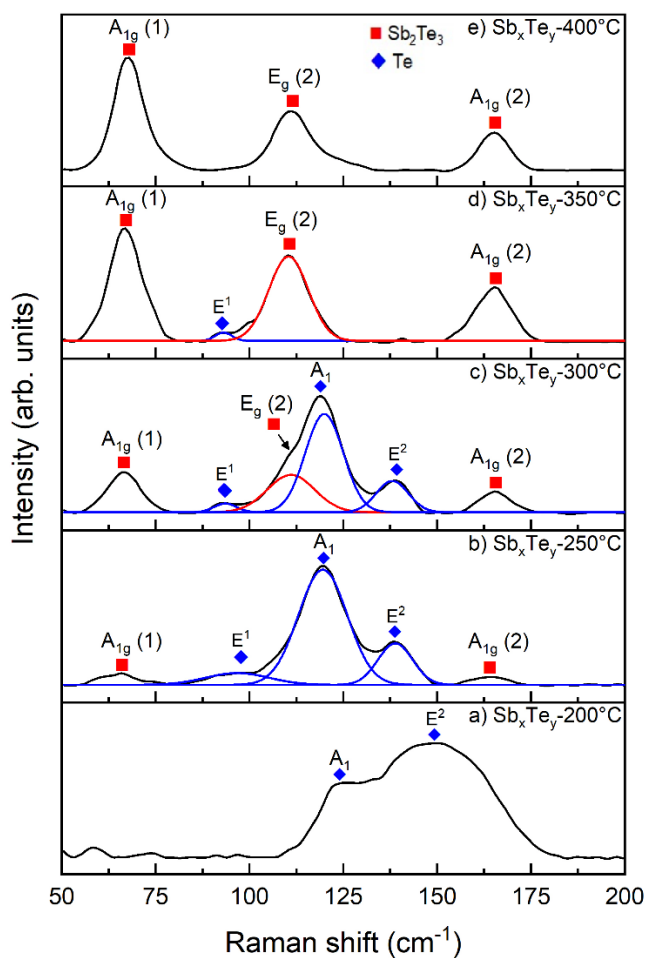


Figura 7.9. Espectros Raman de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas a través de un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C.

A temperaturas de sustrato de 300 °C, 350 °C y 400 °C, se vuelve perceptible una señal en 110  $cm^{-1}$  y se asocia con el modo Raman  $E_g(2)$  del compuesto de  $Sb_2Te_3$  [96]. Sin embargo, esta señal Raman se superpone con el modo vibracional  $A_1$  del Te hexagonal en el espectro de la muestra depositada a 300 °C, véase Figura 7.9c). El fonón Raman  $E_g(2)$  describe los desplazamientos opuestos de los átomos de Sb y Te fuera del plano  $a$  en la red cristalina  $Sb_2Te_3$  [96]. La contribución de la

fase de Te hexagonal es suprimida casi completamente cuando se incrementa la temperatura de crecimiento a 350 °C debido a que aún existe la presencia de la banda Raman  $E_1$ , la cual puede estar asociada con una segregación menor de Te en la superficie, como se puede ver en la Figura 7.9d). Sin embargo, la existencia de Te en esta muestra no fue detectada mediante la caracterización de DRX. Note que los modos Raman  $A_{1g}$  (1) y  $A_{1g}$  (2) se vuelven más definidos e intensos cuando se eleva la temperatura de sustrato, véase Figura 7.9b-e). Los espectros Raman presentados en la Figura 7.9a-e) sugieren que una temperatura de sustrato de 400 °C promueve únicamente contribución de la fase de  $Sb_2Te_3$ .

Estimaciones composicionales de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas con distintas temperaturas de sustrato se evaluaron por medio de lecturas de EDS. La Tabla 7.7 muestra las concentraciones atómicas de Sb y Te, junto con las relaciones de Sb:Te correspondientes. Se puede observar que la concentración atómica de Te aumenta en función de la temperatura de sustrato, lo cual indica que la temperatura de crecimiento juega un papel importante para lograr una estequiometría cercana relacionado al compuesto  $Sb_2Te_3$ , como se observa en la muestra  $Sb_xTe_y$ -400°C. Sin embargo, este ligero grado de no estequiometría en la muestra  $Sb_xTe_y$ -400°C es característico de las películas delgadas de  $Sb_2Te_3$ , en concordancia con la caracterización estructural, donde se obtuvo este compuesto y además tiene un impacto beneficioso en los parámetros eléctricos del  $Sb_2Te_3$  [72].

Tabla 7.7. Concentraciones atómicas de Sb y Te de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas a través de un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C.

Muestra	Sb (% at.)	Te (% at.)	Relación Sb:Te
$Sb_xTe_y$ -250°C	49.9 ± 1.4	50.1 ± 2.3	0.99
$Sb_xTe_y$ -300°C	47.8 ± 1.5	52.2 ± 2.3	0.92
$Sb_xTe_y$ -350°C	44.1 ± 1.6	56.0 ± 2.2	0.79
$Sb_xTe_y$ -400°C	41.6 ± 1.1	58.4 ± 2.1	0.71

#### 7.4.2. Caracterización morfológica

Imágenes SEM de las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  depositadas desde 250 °C hasta 400 °C se presentan en la Figura 7.10a-d).

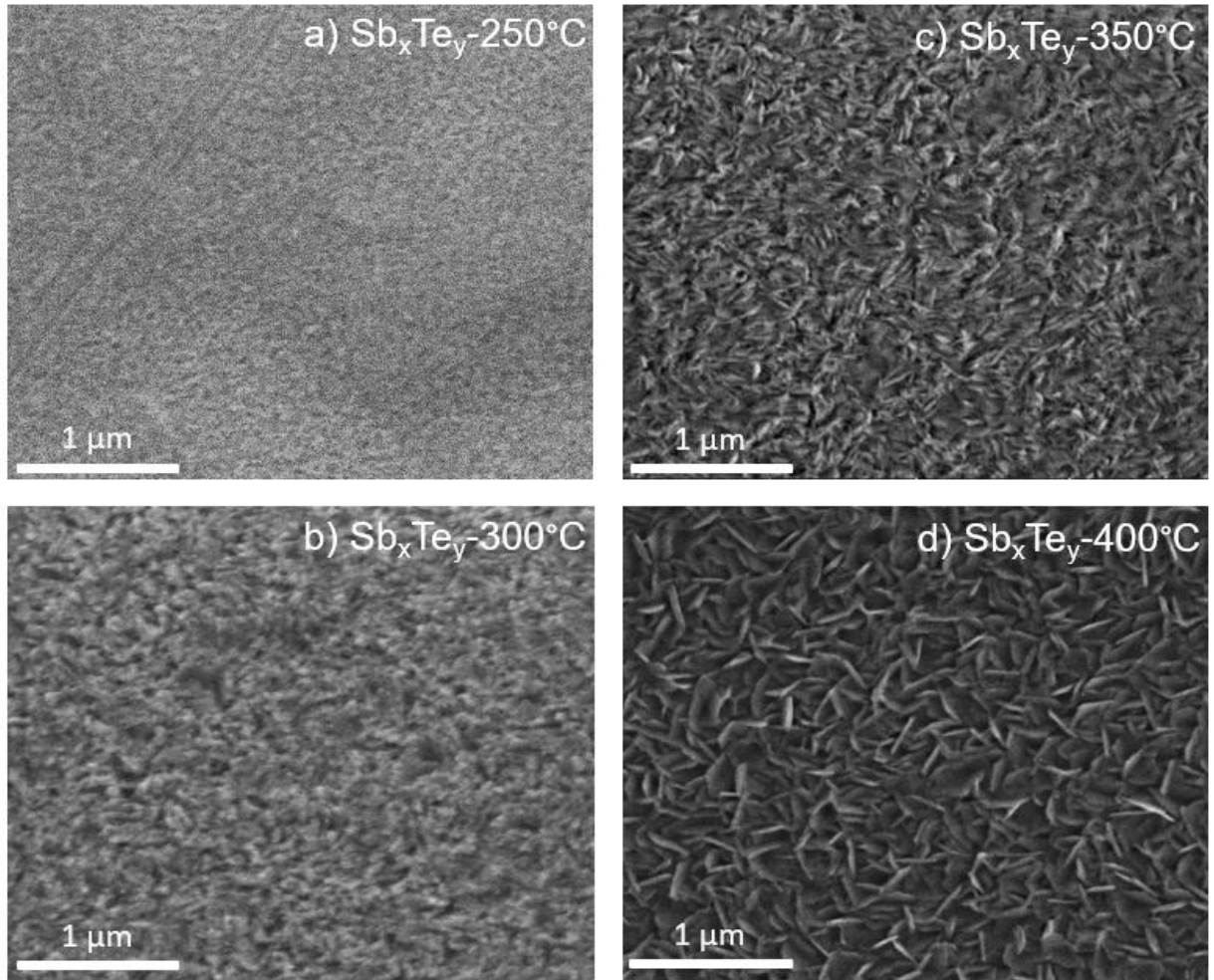


Figura 7.10. Imágenes SEM de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C.

Note que cuando se usa temperatura de sustrato de 250 °C (Figura 7.10a), la superficie se vuelve más rugosa, en contraste con la película delgada de  $Sb_xTe_y$

depositada a 200 °C, que se muestra en la Figura 7.4a). El gradual incremento en la temperatura de crecimiento propicia la conformación de granos más definidos y de mayor tamaño, véase Figura 7.10. La variación en las características superficiales de la muestra a 250 °C, en comparación con las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  depositadas desde 300 °C a 400 °C, es causado por una mayor difusión térmica debido a una mayor temperatura de crecimiento involucrada. Con los incrementos en la temperatura de sustrato, los átomos superficiales y aquellos ubicados en los límites de grano adquieren una mayor movilidad para difundirse hacia otros granos (coalescencia), ampliando la estructura columnar que caracteriza las películas delgadas por erosión catódica [12], [72]. De esta manera, se produce un agrandamiento de los granos en las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  delgadas a 300 °C, 350 °C y 400 °C, lo que puede corroborarse mediante las estimaciones de tamaños de cristalito, cuyos valores se presentan dentro de la Tabla 7.6.

Las imágenes SEM obtenidas de las muestras de  $Sb_xTe_y$  a distintas temperaturas de sustrato muestran que una temperatura de 400 °C propicia la presencia de granos bien definidos, los cuales son resultado de una mayor difusión de los átomos y, a su vez, indican un alto grado de cristalización en la película, en concordancia con la discusión de DRX. Los rasgos morfológicos de estas películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  (Figura 7.10a-d) concuerdan con las zonas II y III explicadas en el modelo de zonas estructurales de Thornton (refiérase a Figura 7.5) [98]. Este modelo demuestra que la temperatura de sustrato tiene un rol más sustancial que el flujo de Ar sobre las características morfológico-estructurales de películas delgadas obtenidas por erosión catódica [82], [99] así como también lo establecen otros investigadores recientes [16], [67], [83]. Así, una temperatura de sustrato de 400 °C es adecuada para obtener cualidades superficiales y cristalinas óptimas en las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$ , de acuerdo con las caracterizaciones estructurales y morfológicas [16], [83], [100].

### 7.4.3. Caracterización óptica

Espectros de transmitancia de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas con distintas temperaturas de sustrato se presentan en el Figura 7.11a). Las películas delgadas de  $Sb_xTe_y$  crecidas desde 250 °C a 400 °C poseen un porcentaje de transmitancia nulo en la zona del visible. Cabe destacar que, en el NIR, al elevar la temperatura de crecimiento en las películas de  $Sb_xTe_y$ , hay una reducción en los porcentajes de transmitancia. Al comparar la muestra  $Sb_xTe_y$ -250°C con la película delgada  $Sb_xTe_y$ -2.5 (Figura 7.6a), es evidente la presencia de un decremento en la transmitancia. Esta disminución se atribuye a la presencia de cristales de Te y  $Sb_xTe_y$  en la película delgada, como se discutió en la sección de DRX. La variación en la transmitancia de la muestra  $Sb_xTe_y$ -250°C, en contraste con el resto de las muestras de  $Sb_xTe_y$  en la Figura 7.11a), es el resultado de la transición progresiva de fase en las películas delgadas, causada por el incremento en la temperatura de crecimiento; cambiando de Te hexagonal a 250 °C al compuesto  $Sb_2Te_3$  a 400 °C, como se analizó en la sección 7.4.1. La Figura 7.11a) indica que la muestra  $Sb_xTe_y$ -400 °C se comporta como una excelente capa absorbente en una región de trabajo entre 200 nm y 2500 nm, esto sugiere su aplicabilidad como película buffer en dispositivos solares de CdTe/CdS [16]. Estimaciones de los anchos de banda de las muestras de  $Sb_xTe_y$  con distintas temperaturas de sustrato obtenidas empleando el método de Tauc a partir de mediciones de absorbancia, se presentan en la Figura 7.11b). Conforme se eleva la temperatura de crecimiento hay un estrechamiento del ancho de banda, disminuyendo de 0.71 eV en la muestra de  $Sb_xTe_y$ -250 °C a 0.37 eV en la película delgada de  $Sb_xTe_y$ -400 °C. El valor del ancho de banda obtenido para la muestra de  $Sb_xTe_y$  depositada a 400 °C resultó ser un valor cercano al reportado para el compuesto de  $Sb_2Te_3$  [16]. Esto se debe a que una temperatura de sustrato de 400 °C promovió el crecimiento del compuesto  $Sb_2Te_3$ , de acuerdo con la caracterización estructural.

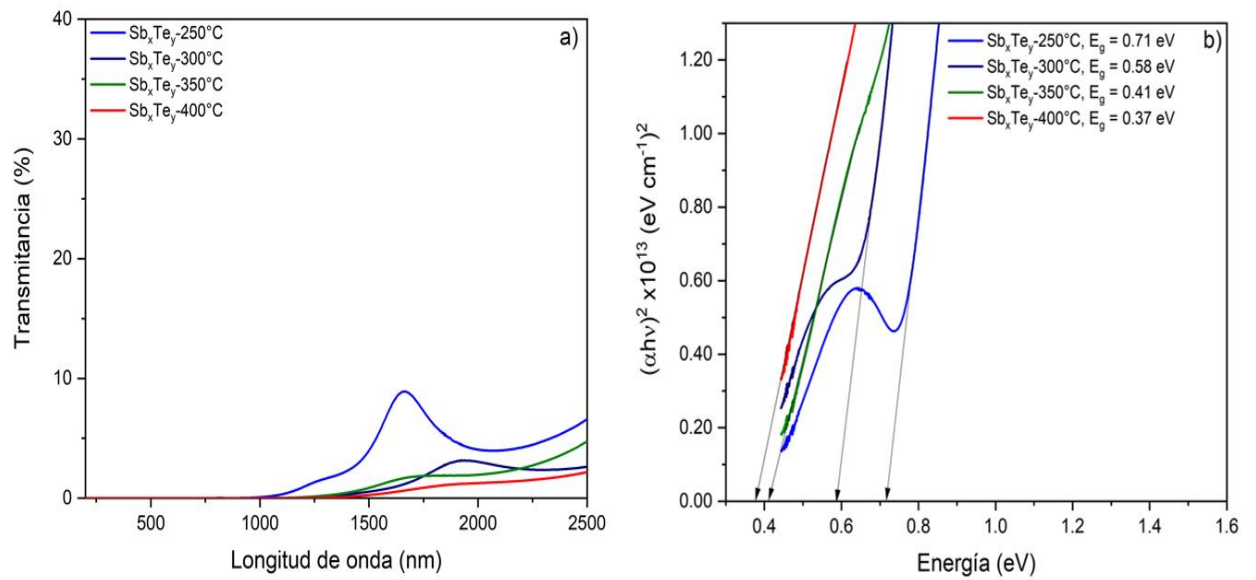


Figura 7.11. a) Espectros de transmitancia y b) estimaciones del ancho de banda de las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  obtenidas a través de un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C.

#### 7.4.4. Caracterización eléctrica

La densidad de huecos ( $n$ ), la movilidad ( $\mu$ ) y la resistividad ( $\rho$ ) de las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  crecidas desde 250 °C a 400 °C se exhiben en la Figura 7.12. Note que la densidad de huecos aumenta desde  $2.01 \times 10^{19}$  a  $2.88 \times 10^{20}$  al pasar de una temperatura de crecimiento de 250 °C a 400 °C. Sin embargo, al considerar la densidad de huecos de película obtenida a 200 °C ( $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -2.5) (refiérase a Figura 7.7a) y en comparación con la película  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -400°C englobada en la Figura 7.12a), la densidad de huecos aumenta en 3 órdenes de magnitud. Este comportamiento de mejora en la densidad de huecos al aumentar la temperatura del crecimiento está asociado con la supresión gradual del Te hexagonal debido a un proceso de recristalización, permitiendo solamente la conformación de la fase de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (de acuerdo con el análisis estructural), ya que este compuesto se caracteriza por una alta densidad de huecos [72], [101], [102]. Además, la ligera variación



estequiométrica de la muestra de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ -400°C, encontrada mediante mediciones de EDS, está relacionada con una alta densidad de huecos en películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [72]. En la Figura 7.12a), se aprecia que la movilidad muestra la misma tendencia que la densidad de huecos, esto se debe a que la acción de elevar la temperatura de crecimiento aumenta el tamaño del grano y reduce las imperfecciones en las películas delgadas de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  (véase la Tabla 7.6), lo que lleva a que la dispersión de los portadores de carga disminuya. Por lo tanto, se mejora la movilidad, pasando de  $2.16 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $5.85 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . En la Figura 7.12b) se exhibe la resistividad de las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  obtenidas mediante erosión catódica a RF con distintas temperaturas de sustrato a distintas temperaturas de sustrato. Note que, al aumentar la energía térmica aplicada al sustrato, se produce una reducción continua en la resistividad causada por los incrementos en la densidad de huecos y en los valores de movilidad, alcanzándose el valor de resistividad más bajo de  $5.15 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$  a una temperatura del sustrato de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . La Tabla 7.8 presenta los resultados de las lecturas de efecto Hall de las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  obtenidas con distintas temperaturas de sustrato.

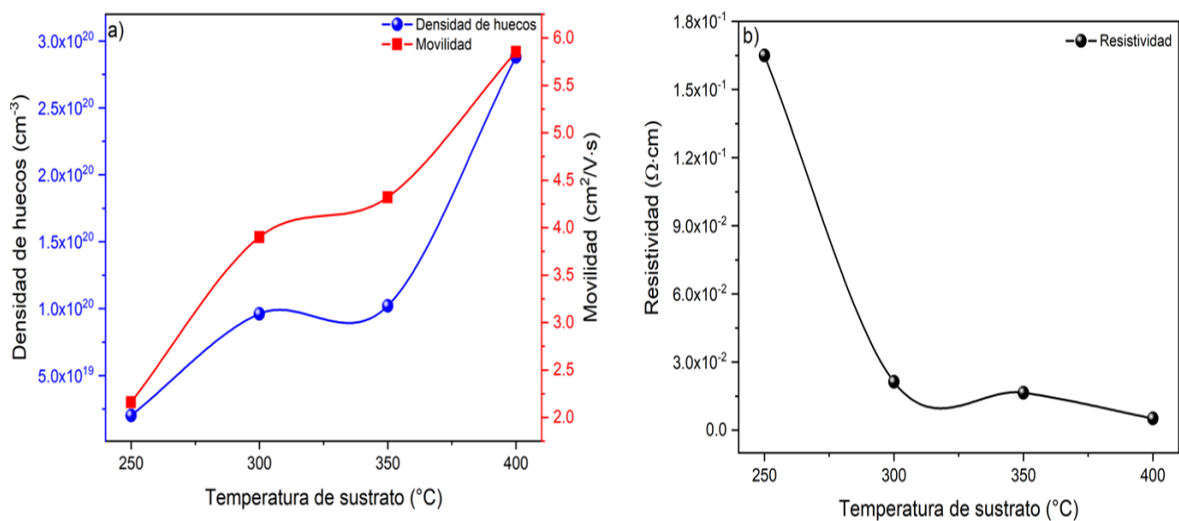


Figura 7.12. a) Densidad de huecos, movilidad y b) resistividad de las muestras de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 7.8. Resultados del efecto Hall de las muestras de  $Sb_xTe_y$  obtenidas a través de un sistema de erosión catódica a RF con temperaturas de sustrato de 200, 250, 300, 350 y 400 °C.

Muestra	Propiedades eléctricas		
	Densidad de huecos ( $cm^{-3}$ )	Movilidad ( $cm^2/V \cdot s$ )	Resistividad ( $\Omega \cdot cm$ )
$Sb_xTe_y$ -250°C	$2.01 \times 10^{19}$	2.16	$1.65 \times 10^{-1}$
$Sb_xTe_y$ -300°C	$9.61 \times 10^{19}$	3.90	$2.13 \times 10^{-2}$
$Sb_xTe_y$ -350°C	$1.02 \times 10^{20}$	4.32	$1.64 \times 10^{-2}$
$Sb_xTe_y$ -400°C	$2.88 \times 10^{20}$	5.85	$5.15 \times 10^{-3}$

## 7.5. Películas de $Sb_2Te_3$ obtenidas por erosión catódica a RF con diferente potencia

### 7.5.1. Caracterización estructural

Los difractogramas de las muestras de  $Sb_2Te_3$  obtenidas con una potencia de 40 W y temperaturas de sustrato desde 300 °C a 400 °C se muestran en la Figura 7.13a-c). Cabe destacar que los patrones de las películas de  $Sb_2Te_3$  en la Figura 7.13a-c) tienen en común dos picos de alta intensidad localizados en 26.40° y 54.01°, correspondientes a cristales de  $Sb_2Te_3$  con orientación (009) y (0018) (PDF#15-0874), respectivamente. Además, en ellos, se puede observar una señal de baja intensidad en 45.70°, la cual se puede relacionar con el plano (1013) atribuido al compuesto  $Sb_2Te_3$ . Adicionalmente, se puede apreciar en los patrones de la Figura 7.13a-c) picos menores centrados en 35.12° y 39.80°, correlacionados con el compuesto  $Sb_2O_4$  (PDF#36-1163). La formación de este compuesto se debe a la oxidación superficial de las películas de  $Sb_2Te_3$ , resultado de almacenarlas en condiciones ambientales [103]. A partir de estos patrones de DRX es posible afirmar variar la temperatura de crecimiento desde 300 °C a 400 °C con una potencia de 40

W no produce cambios sustanciales en los difractogramas de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

La Tabla 7.9 engloba las propiedades estructurales de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  a 40 con distintas temperaturas de crecimiento. Estos parámetros se estimaron para la fase de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  mediante los difractogramas mostrados en la Figura 7.13a-c). Los parámetros  $a$  y  $c$  fueron estimados empleando la ecuación (7.1) mientras que el tamaño de cristalito, el microestrés y la densidad de dislocaciones se estimaron mediante las fórmulas establecidas en la sección 7.3.1 a partir de plano de difracción (009).

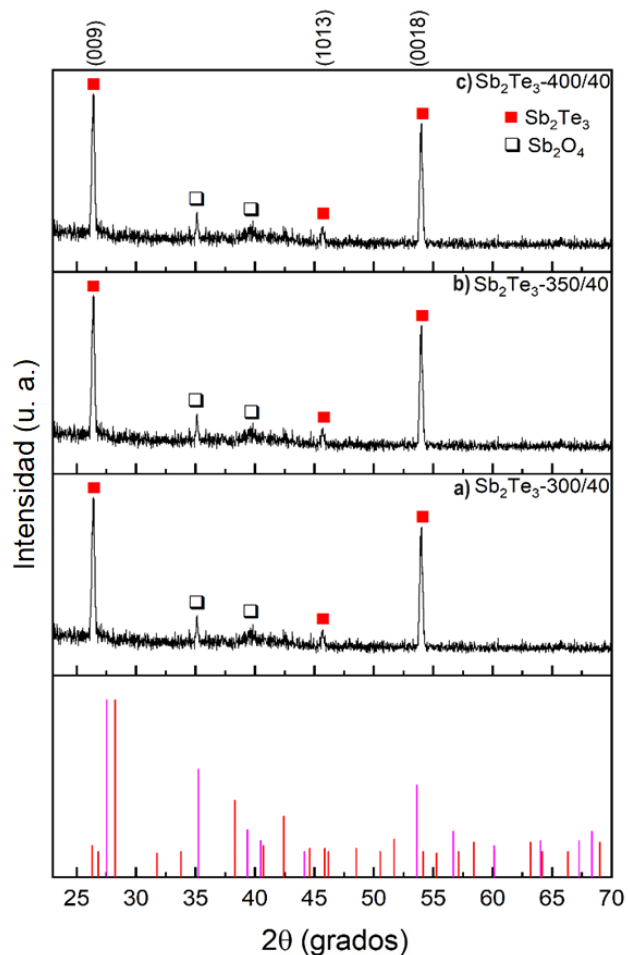


Figura 7.13. Difractogramas de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF a 40 W y temperaturas de sustrato de 300, 350 y 400 °C.

Tabla 7.9. Constantes de red, tamaño de cristalito, microestrés, densidad de dislocaciones, espesor y tasa de crecimiento de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  obtenidas a través de un sistema de erosión catódica a RF a 40 W y temperaturas de sustrato de 300, 350 y 400 °C.

Muestra	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Plano de difracción	FWHM (°)	$D$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{15}$ (líneas /m <sup>2</sup> )	Espesor (nm)	Tasa de crecimiento (nm/min)
PDF#15- 0874	4.26	30.45	479	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ - 300/40	4.27	30.37	480	(009)	0.23	35	4.29	0.80	482	5.36
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ - 350/40	4.27	30.37	480		0.22	38	4.01	0.70	459	5.10
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ - 400/40	4.27	30.37	480		0.22	38	4.02	0.70	440	4.89

De la Tabla 7.9, note que, para todas las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , el valor de la constante de red  $a$  no sufre una alteración significativa en comparación con el valor estándar, sin embargo, la constante  $c$  presenta decremento en su valor en contraste con lo proporcionado por la carta cristalográfica. Esta reducción puede ser ocasionada por efectos de compresión a lo largo del eje  $c$  debido al aumento en el bombardeo sobre las películas de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , favorecido por el incremento en la potencia [70], [72], lo cual puede ser corroborado con el aumento en la tasa de crecimiento comparado con la tasa obtenida a una potencia de 30 W, véase la Tabla 7.6. No obstante, esta variación sustancial en el parámetro  $c$ , no afecta de manera significativa el volumen de la celda unitaria en las películas de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Es importante notar que se da un alargamiento del tamaño de cristalito cuando se emplean temperaturas de crecimiento de 350 °C y 400 °C, las cuales pueden propiciar un fenómeno denominado coalescencia [104]. Esto permite que los átomos y/o en

cercanos a las fronteras de grano puedan difundirse hacia otros granos, promoviendo así un tamaño de cristalito mayor. Cabe mencionar que cuando la temperatura se incrementa a 350 °C y 400 °C se da una ligera disminución en el microestrés y en la densidad de dislocaciones, promovido por mejor arreglo atómico en la estructura de estas películas derivado del incremento en la temperatura. Sin embargo, las propiedades estructurales obtenidas para las películas de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  presentan una similitud estrecha lo que indica que no hubo una variación sustancial en sus difractogramas. Por otro lado, es de destacar cuando se incrementa la temperatura de crecimiento gradualmente, el espesor de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  decrece, lo cual puede ser causado por la desorción de átomos de Te, debido a los incrementos en la temperatura de sustrato [12]. Esto se debe a que la presión de vapor es mayor para el Te que para el Sb a temperaturas moderadamente altas ( $\geq 350^\circ\text{C}$ ), por lo que la reducción en el espesor de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  es causado por un proceso de reevaporación de partículas de Te [95]. Lo anterior puede confirmarse con la reducción en la tasa de crecimiento pasando de 5.36 nm/min para la película  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -300/40 a 4.89 nm/min para la muestra  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -400/40.

En la Figura 7.14a-c) se presentan espectros Raman de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  obtenidas a 40 W con distintas temperaturas de sustrato. Los espectros presentes en la Figura 7.14a-c) tienen 3 señales en común localizadas a una frecuencia de  $67\text{ cm}^{-1}$ ,  $110\text{ cm}^{-1}$  y  $164\text{ cm}^{-1}$ , asociadas con las vibraciones Raman  $A_{1g}(1)$ ,  $E_g(2)$  y  $A_{1g}(2)$ , respectivamente [96]. Estos modos corresponden a desplazamientos de los átomos Sb-Te fuera de los planos *a* y *c* en el compuesto de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [96], [97] como se explicó en la sección 7.4.1. En el espectro de la muestra de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  depositada a 300 °C (Figura 7.14a) se pueden observar las señales Raman  $E^1$ ,  $A_1$  y  $E^2$ , cuyas frecuencias se localizan en  $96\text{ cm}^{-1}$ ,  $118\text{ cm}^{-1}$  y  $138\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, las cuales se relacionan con la fase hexagonal de Te [76]. Elevar la temperatura de crecimiento a 350 °C da como resultado que el modo  $E^2$  desaparezca completamente y que las intensidades de las señales Raman  $E^1$  y  $A_1$

disminuyan, sin embargo, aún permanecen traslapadas con la banda Raman  $E_g(2)$  del  $Sb_2Te_3$ , como se observa en la Figura 7.14b).

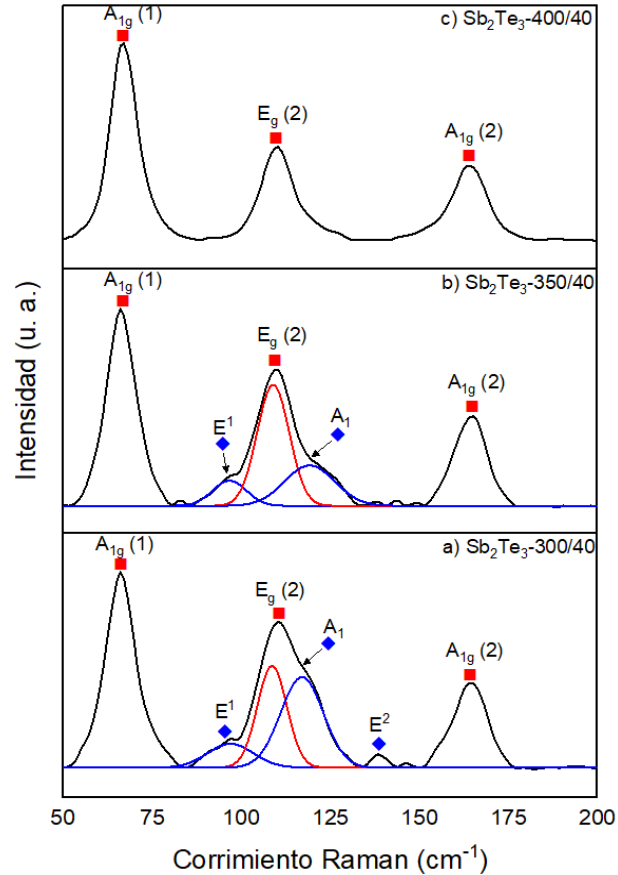


Figura 7.14. Espectros Raman de las muestras de  $Sb_2Te_3$  obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF a 40 W y temperaturas de sustrato de 300, 350 y 400 °C.

Al emplear una temperatura de crecimiento de 400 °C, los modos vibracionales atribuidos a la fase de Te hexagonal son suprimidos en su totalidad, debido a que pudo haberse propiciado por un proceso de recristalización causado por un incremento en la temperatura de sustrato [12] dejando únicamente señales atribuidas al compuesto de interés. La aparición de los modos relacionados con Te hexagonal pudo deberse a una mínima segregación superficial de este material y fue detectada espectroscopia Raman ya que es un técnica superficial y localizada

[74]. Cabe mencionar que picos atribuidos al Te hexagonal no se detectaron mediante DRX. Estos resultados Raman sugieren que el compuesto de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  se forma como única fase a una temperatura de crecimiento de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , véase Figura 7.14c).

### 7.5.2. Caracterización óptica

Se presentan espectros de transmitancia de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  depositadas a  $40\text{ W}$  con distintas temperaturas de crecimiento en la Figura 7.15.

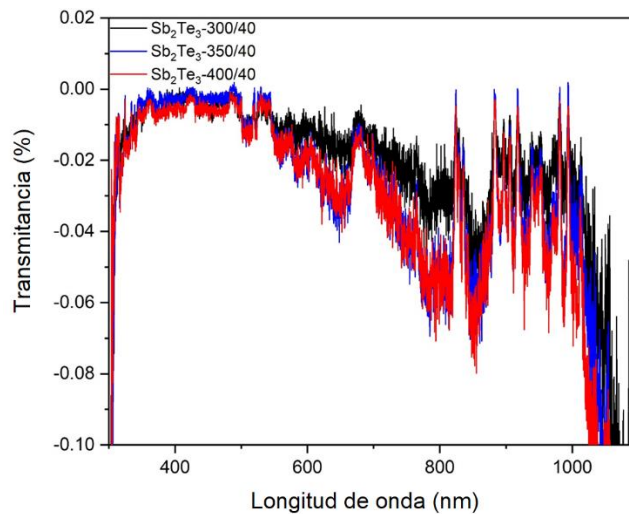


Figura 7.15. Espectros de transmitancia de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF a  $40\text{ W}$  y temperaturas de sustrato de  $300$ ,  $350$  y  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Nótese que el porcentaje de transmitancia, para todas las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , es prácticamente cero en la región del visible, así como también en la NIR. Este comportamiento en transmitancia de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  en la Figura 7.15 está altamente influenciado por sus espesores, los cuales varían entre  $440$  y  $482\text{ nm}$  (véase Tabla 7.9). Cuantos más átomos hay en la película delgada, más interacciones habrá con los fotones entrantes, lo que afecta sustancialmente los porcentajes de transmitancia. Incluso se puede observar que las muestras de

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  presentan una transmitancia negativa para longitudes de onda superiores a los 500 nm, lo cual se deriva de la alta capacidad de absorción del  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  para estas longitudes de onda, inducido por su estrecho ancho de banda prohibida y su alto coeficiente de absorción de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , lo que provoca una mayor interacción entre el  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  con las longitudes de onda involucradas (véase Figura 7.15) [91], [105]. Este comportamiento hace que las películas depositadas con una potencia de RF de 40 W sean candidatos idóneos para su uso en dispositivos optoelectrónicos como celdas solares.

### 7.5.3. Caracterización eléctrica

La Figura 7.16 muestra la densidad de huecos ( $n$ ), la movilidad ( $\mu$ ) y la resistividad ( $\rho$ ) de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  obtenidas a 40 W con temperaturas de sustrato desde 300 °C a 400 °C. Se puede apreciar que la densidad de huecos disminuye gradualmente conforme aumenta la temperatura de crecimiento, pasando de  $3.22 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  a  $1.72 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  para temperaturas de sustrato de 300 °C y 400 °C, respectivamente (véase Figura 7.16a). Esta reducción puede atribuirse a defectos por vacancias de Te, inducido por un proceso de sublimación de Te atribuido a la elevada presión de vapor que caracteriza al Te en condiciones de temperatura superiores a los 350 °C (véase sección 7.5.1) [95]. Por otro lado, el decremento en la densidad de huecos también puede deberse a inserciones sustitucionales de átomos Sb ( $\text{Te}_{\text{Sb}}$ ), resultando en una disminución estequiométrica de Te [72]. De la Figura 7.16a), se puede ver que la movilidad, al elevar la temperatura de crecimiento, incrementa. Esto es propiciado por un alargamiento en el tamaño de cristalito ocasionado por la gradual elevación en la temperatura de crecimiento, lo cual induce una reducción de imperfecciones en los cristales de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  como el microestrés y densidad de dislocaciones (véase Tabla 7.9), provocando que se reduzca la dispersión de los portadores mayoritarios. Por otro lado, en la Figura 7.16b), es de mencionar que la resistividad decreció de  $5.09 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  obtenido con una temperatura de sustrato de 300 °C a  $2.70 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  con una temperatura de crecimiento de 400 °C. La reducción en el parámetro eléctrico de



resistividad es debido a la relación inversamente proporcional que tiene con los parámetros de densidad de huecos y movilidad, es decir, una elevada movilidad de huecos con una alta movilidad dará como resultado una baja resistividad en la película delgada de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . La Tabla 7.10 engloba los parámetros eléctricos obtenidos para las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  obtenidas a 40 W y temperaturas de sustrato: 300 °C, 350 °C y 400 °C.

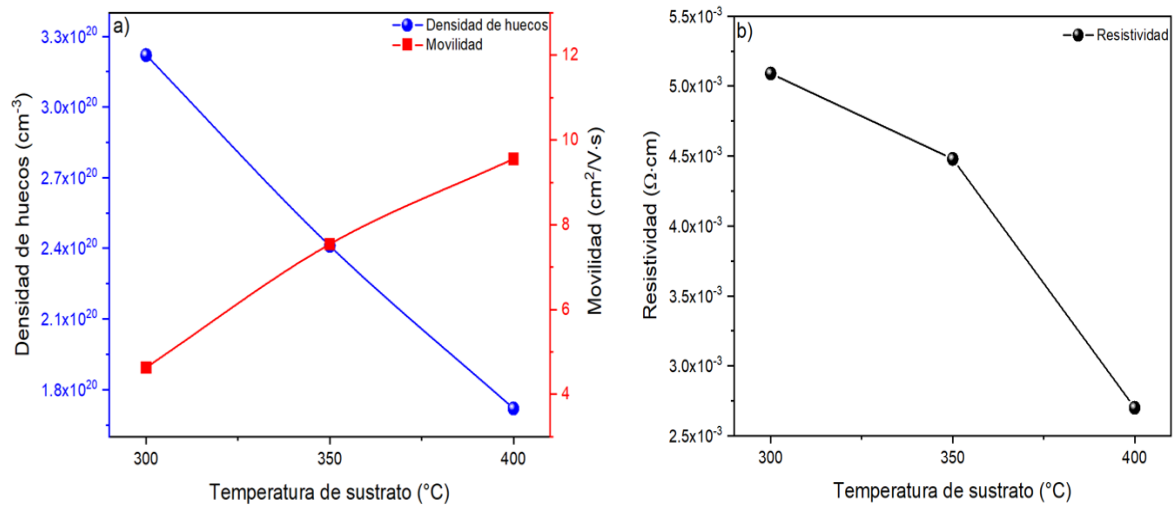


Figura 7.16. a) Densidad de huecos, movilidad y b) resistividad de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF a 40 W y temperaturas de sustrato de 300, 350 y 400 °C.

Tabla 7.10. Resultados de efecto Hall de las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  obtenidas en un sistema de erosión catódica a RF a 40 W y temperaturas de sustrato de 300, 350 y 400 °C.

Muestra	Propiedades eléctricas		
	Densidad de huecos ( $\text{cm}^{-3}$ )	Movilidad ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	Resistividad ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -300/40	$3.22 \times 10^{20}$	4.63	$5.09 \times 10^{-3}$
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -350/40	$2.41 \times 10^{20}$	7.54	$4.48 \times 10^{-3}$
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -400/40	$1.72 \times 10^{20}$	9.55	$2.70 \times 10^{-3}$

## 8. Conclusiones

Películas de ZnTe:N fueron obtenidas mediante erosión catódica a RF para ser sometidas a un RTP con tiempos desde 8 s a 20 s. Posteriormente, se analizó el efecto de los distintos tiempos de RTP sobre la resistividad, movilidad y densidad de huecos de las muestras de ZnTe:N. La caracterización eléctrica demostró que con un RTP a 300 °C por 15 s se obtuvieron los mejores parámetros eléctricos de densidad de huecos, movilidad y resistividad;  $3.11 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3.53 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  y  $3.30 \Omega\cdot\text{cm}$ , respectivamente. Para evaluar el impacto del RTP en dispositivos solares basados en CdTe, se procesaron celdas fotovoltaicas con una configuración ZnO/CdS/CdTe/ZnTe:N/Cu-Au con y sin este procedimiento. La caracterización de estos dispositivos solares mostró que el uso de un RTP contribuye a un incremento en la eficiencia de conversión del 2%.

Películas delgadas de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  fueron obtenidas mediante erosión catódica a RF sobre sustratos de vidrio común. Primeramente, el flujo de Ar se varió desde 2.5 sccm a 12.5 sccm, para posteriormente variar la temperatura de sustrato desde 200 °C a 400 °C. Finalmente, se evaluó el impacto de incrementar la potencia de RF desde 30 a 40 W durante el crecimiento de películas de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ , empleando temperaturas de sustrato de 300, 350 y 400°C.

Las propiedades estructurales de las películas delgadas de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  mostraron que la variación del flujo de Ar no tiene una fuerte influencia en la formación del compuesto  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , más bien promueve la formación de Te hexagonal. Sin embargo, los cambios en el flujo de Ar tienen una influencia directa en el espesor de las películas delgadas de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ . Por otro lado, el análisis estructural de las películas delgadas de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  demostró que variar la temperatura de sustrato de 250 a 400 °C con un flujo de Ar fijado en 2.5 sccm tuvo un impacto mucho mayor en la obtención de la fase  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ; una temperatura del sustrato de 400 °C promovió la obtención de la fase  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  y la supresión de los segregados de Te. Para las muestras obtenidas con una potencia de RF de 40 W, las características estructurales revelaron que 40 W y una temperatura de crecimiento de 400 °C

propició la formación del compuesto  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  y suprimió la formación de segregados superficiales de Te.

Las características morfológicas de las películas delgadas de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  sugirieron que una superficie plana o con ligeras cavidades perceptibles, a través de las imágenes SEM, se obtienen variando el flujo de Ar, mientras que conforme se aumenta la temperatura de crecimiento desde 200 a 400 °C, se induce la formación paulatina de granos con mayor tamaño sobre la superficie. La presencia de granos bien definidos en la superficie son gran evidencia de la evolución del  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , los cuales se obtuvieron para la muestra depositada a 400 °C.

La caracterización óptica mostró que la película delgada de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  depositada a 400 °C con 30 W tiene propiedades ópticas favorables como capa absorbente en el rango Uv-Vis-NIR, con un valor de ancho de banda prohibida de 0.37 eV, lo cual indica que una película delgada de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  depositada a 400 °C es adecuada para su uso como capa buffer en celdas solares de CdTe.

La caracterización eléctrica mostró que los parámetros eléctricos están estrechamente relacionados con las propiedades estructurales de las películas delgadas de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$ , y los mejores valores de densidad de huecos, movilidad y resistividad se encontraron para la muestra depositada con una temperatura de sustrato de 400 °C y una potencia de 30 W.

Los análisis estructurales, composicionales, morfológicos, ópticos y eléctricos indicaron que la temperatura de sustrato tiene un rol más determinante en las cualidades de las películas de  $\text{Sb}_x\text{Te}_y$  que el flujo de Ar y la potencia de RF. Los resultados presentados en este estudio demuestran que una temperatura de sustrato de 400 °C y un flujo de Ar fijo de 2.5 sccm con una potencia de RF de 30 W son las condiciones apropiadas para obtener películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  mediante erosión catódica a RF con características físicas favorables para ser incorporadas en dispositivos solares basados en CdTe.



- Energy Environ Sci*, vol. 7, núm. 1, pp. 45–102, 2014, doi: 10.1039/c3ee41981a.
- [11] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, y A. W. Y. Ho-Baillie, “Solar cell efficiency tables (Version 55)”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 28, núm. 1, pp. 3–15, 2020, doi: 10.1002/pip.3228.
- [12] N. E. Vázquez-Barragán *et al.*, “Optoelectronic properties of undoped and N-doped ZnTe films grown by RF sputtering: Effect of the substrate temperature and N nominal concentration”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 296, núm. September 2021, p. 116695, oct. 2023, doi: 10.1016/j.mseb.2023.116695.
- [13] C. A. Wolden *et al.*, “The roles of ZnTe buffer layers on CdTe solar cell performance”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 147, pp. 203–210, 2016.
- [14] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, A. Romeo, y V. Canevari, “A highly efficient and stable CdTe/CdS thin film solar cell”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 58, núm. 2, pp. 209–218, jun. 1999, doi: 10.1016/S0927-0248(98)00204-9.
- [15] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, y V. Canevari, “Back contacts to CSS CdS/CdTe solar cells and stability of performances”, *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 327–329, 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00765-8.
- [16] R. Mendoza-Pérez *et al.*, “Pressure effects in RF and DC sputtered Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films and its applications into solar cells”, *Mater Sci Semicond Process*, vol. 112, núm. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2019.104876.
- [17] S. Hu *et al.*, “Band diagrams and performance of CdTe solar cells with a Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> back contact buffer layer”, *AIP Adv*, vol. 042152, núm. 1, pp. 0–11, 2011, doi: 10.1063/1.3663613.
- [18] J. Sun y J. J. Jasieniak, “Semi-transparent solar cells”, *J Phys D Appl Phys*, vol. 50, p. 093001, 2017.
- [19] A. Bosio, G. Rosa, y N. Romeo, “Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells”, *Solar Energy*, vol. 175, núm. January, pp. 31–43, 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.01.018.
- [20] T. L. Chu, S. S. Chu, y S. T. Ang, “Electrical properties of CdS/CdTe heterojunctions”, *J Appl Phys*, vol. 64, núm. 3, pp. 1233–1237, 1988, doi: 10.1063/1.341840.

- [21] C. Ferekides y J. Britt, "CdTe solar cells with efficiencies over 15%", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 35, pp. 255–262, 1994, [En línea]. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(94\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)90148-1)
- [22] H. M. Al-Allak, A. W. Brinkman, H. Richter, y D. Bonnet, "Dependence of CdS/CdTe thin film solar cell characteristics on the processing conditions", 1996.
- [23] T. Takamoto A', T. Agui, H. Kurita, y M. Ohmori, "Improved junction formation procedure for low temperature deposited CdS/CdTe solar cells".
- [24] U. Jahn, T. Okamoto, A. Yamada, y M. Konagai, "Doping and intermixing in CdS/CdTe solar cells fabricated under different conditions", *J Appl Phys*, vol. 90, núm. 5, pp. 2553–2558, sep. 2001, doi: 10.1063/1.1388565.
- [25] X. Wu, "High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells", *Solar Energy*, vol. 77, núm. 6, pp. 803–814, 2004, doi: 10.1016/j.solener.2004.06.006.
- [26] V. Kumar, V. Kumar, y D. K. Dwivedi, "Growth and characterization of zinc telluride thin films for photovoltaic applications", *Phys Scr*, vol. 86, núm. 1, 2012, doi: 10.1088/0031-8949/86/01/015604.
- [27] M. Jin *et al.*, "Growth of ZnTe Semiconductor Crystal Via a Te Flux Zone Melting Method and Characterization of Its Properties", *Crystal Research and Technology*, vol. 57, núm. 10, pp. 6–11, 2022, doi: 10.1002/crat.202100279.
- [28] Y. Zhou *et al.*, "Stable Near-Infrared Light and Microcavity of the ZnTe Microbelt and Different Emission Behaviors", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 127, núm. 14, pp. 6906–6915, 2023, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c09006.
- [29] P. V. Meyers, "Design of a thin film CdTe solar cell", *Solar Cells*, vol. 23, núm. 1–2, pp. 59–67, 1988, doi: 10.1016/0379-6787(88)90007-5.
- [30] D. Rioux, D. W. Niles, y H. Höchst, "ZnTe: A potential interlayer to form low resistance back contacts in CdS/CdTe solar cells", *J Appl Phys*, vol. 73, núm. 12, pp. 8381–8385, 1993, doi: 10.1063/1.353406.
- [31] K. W. Mitchell, C. Eberspacher, F. Cohen, J. Avery, G. Duran, y W. Bottenberg, "Progress towards high efficiency thin film CdTe solar cells", *Solar Cells*, vol. 23, núm. 1–2, pp. 49–57, 1988, doi: 10.1016/0379-6787(88)90006-3.
- [32] T. A. Gessert, A. R. Mason, P. Sheldon, A. B. Swartzlander, D. Niles, y T. J. Coutts, "Development of Cu-doped ZnTe as a back-contact interface layer for thin-film CdS/CdTe solar cells", *Journal of Vacuum Science & Technology A*:

*Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 14, núm. 3, pp. 806–812, may 1996, doi: 10.1116/1.580394.

- [33] T. A. Gessert *et al.*, “Studies of ZnTe back contacts to CdS/CdTe solar cells”, en *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997*, IEEE, 1997, pp. 419–422. doi: 10.1109/PVSC.1997.654117.
- [34] J. Drayton, A. Gupta, K. Makhratchev, K. J. Price, R. G. Bohn, y A. D. Compaan, “Properties of RF Sputtered ZnTe:N films for Back Contact to CdS/CdTe Solar Cells”, *MRS Proceedings*, vol. 668, p. H5.9, mar. 2001, doi: 10.1557/PROC-668-H5.9.
- [35] A. D. Compaan, A. Gupta, S. Lee, S. Wang, y J. Drayton, “High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells”, *Solar Energy*, vol. 77, núm. 6, pp. 815–822, dic. 2004, doi: 10.1016/j.solener.2004.06.013.
- [36] N. Amin, K. Sopian, y M. Konagai, “Numerical modeling of CdS/CdTe and CdS/CdTe/ZnTe solar cells as a function of CdTe thickness”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, núm. 13, pp. 1202–1208, ago. 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2007.04.006.
- [37] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, y X. Hao, “Solar cell efficiency tables (version 57)”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 29, núm. 1, pp. 3–15, 2021, doi: 10.1002/pip.3371.
- [38] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, y X. Hao, “Solar cell efficiency tables (version 59)”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 30, núm. 1, pp. 3–12, 2022, doi: 10.1002/pip.3506.
- [39] M. A. Green *et al.*, “Solar cell efficiency tables (Version 61)”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 31, núm. 1, pp. 3–16, 2023, doi: 10.1002/pip.3646.
- [40] T. D. Lee y A. U. Ebong, “A review of thin film solar cell technologies and challenges”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, núm. November, pp. 1286–1297, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.12.028.
- [41] A. E. Abken y O. J. Bartelt, “Sputtered Mo/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Ni/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> layers as back contacts for CdTe/CdS solar cells”, *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 216–222, 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01527-9.
- [42] M. A. Matin, M. Mannir Aliyu, A. H. Quadery, y N. Amin, “Prospects of novel front and back contacts for high efficiency cadmium telluride thin film solar cells

- from numerical analysis”, en *Solar Energy Materials and Solar Cells*, sep. 2010, pp. 1496–1500. doi: 10.1016/j.solmat.2010.02.042.
- [43] N. E. Vázquez-Barragán, J. G. Quiñones-Galván, T. Busani, J. Santos-Cruz, y F. de Moure-Flores, “Effect of the argon flow rate and substrate temperature on the structural, morphological, optical and electrical properties of Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> thin films grown by radio-frequency sputtering”, *Thin Solid Films*, p. 140439, jun. 2024, doi: 10.1016/j.tsf.2024.140439.
- [44] B. Siepchen *et al.*, “A Simple Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Back-Contact Process for CdTe Solar Cells”, *J Electron Mater*, vol. 44, núm. 10, pp. 3354–3359, 2015, doi: 10.1007/s11664-015-3894-2.
- [45] A. A. Ojo, W. M. Cranton, y I. M. Dharmadasa, “Next Generation Multilayer Graded Bandgap Solar Cells”, en *Next Generation Multilayer Graded Bandgap Solar Cells*, 1ra Ed., 6330 Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2019, pp. 4–5, 22–30, 46–54. doi: 10.1007/978-3-319-96667-0.
- [46] I. M. Dharmadasa, “Advances in Thin-Film Solar Cells”, en *Solar Energy Materials*, 2nd Ed., Jenny Stanford Publishing, 2018, pp. 4–6, 16–18, 60–62. doi: 10.1201/9780429020841.
- [47] S. J. C. Irvine, *Materials Challenges: Inorganic Photovoltaic Solar Energy*, Primera Ed. Wrexham, Gales: The Royal Society of Chemistry, 2014. doi: 10.1039/9781849733465.
- [48] A. Luque y S. Hegedus, “Handbook of Photovoltaic Science”, 2da Ed., West Sussex, Reino Unido: John Wiley & Sons, 2011, pp. 615–617.
- [49] R. Foster, G. Majid, y A. Cota, “Solar Energy”, 1ra Ed., New Mexico, Estados Unidos de America: CRC Press, 2010, pp. 115–116, 122–123.
- [50] B. J. H. Stadler, “Vapor Processes”, en *Materials Processing: A Unified Approach to Processing of Metals, Ceramics and Polymers*, Elsevier, 2016, pp. 513–588. doi: 10.1016/B978-0-12-385132-1.00007-0.
- [51] A. H. Simon, “Sputter Processing”, en *Handbook of Thin Film Deposition*, 4ta Ed., Elsevier Inc., 2018, pp. 195–196. doi: 10.1016/B978-0-12-812311-9.00007-4.
- [52] C. A. Bishop, “Magnetron Sputtering Source Design and Operation”, en *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils*, Elsevier, 2011, pp. 337–362. doi: 10.1016/b978-1-4377-7867-0.00020-9.
- [53] K. V. Madhuri, “Thermal protection coatings of metal oxide powders”, en *Metal Oxide Powder Technologies: Fundamentals, Processing Methods and*



- Applications*, Elsevier, 2020, pp. 209–231. doi: 10.1016/B978-0-12-817505-7.00010-5.
- [54] N. E. Vázquez-Barragán, “Obtención y estudio de películas semiconductoras de ZnTe para aplicaciones fotovoltaicas basadas en la heteroestructura CdS/CdTe”, 2020.
- [55] E. Ramsden, “Hall-Effect Sensors”, en *Hall-Effect Sensors*, 2da Ed., núm. I, Estados Unidos: Elsevier, 2006, pp. 1–3. doi: 10.1016/b978-075067934-3/50002-8.
- [56] D. A. Neamen, “Semiconductors Physics and Devices”, 4ta Ed., New York, Estados Unidos: McGraw Hill, 2012, pp. 180–182. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [57] S. L. Patel, Himanshu, S. Chander, M. D. Kannan, y M. S. Dhaka, “Effect of post-MgCl<sub>2</sub> activation on physical properties of e-beam evaporated CdTe films for absorber layer applications”, *Appl Surf Sci*, vol. 498, núm. July, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.143824.
- [58] J. Li *et al.*, “Controlled activation of ZnTe:Cu contacted CdTe solar cells using rapid thermal processing”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 133, pp. 208–215, 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2014.10.045.
- [59] A. E. Rakhshani, “Effect of growth temperature, thermal annealing and nitrogen doping on optoelectronic properties of sputter-deposited ZnTe films”, *Thin Solid Films*, vol. 536, pp. 88–93, 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2013.03.136.
- [60] A. E. Rakhshani y S. Thomas, “Nitrogen doping of ZnTe for the preparation of ZnTe/ZnO light-emitting diode”, *J Mater Sci*, vol. 48, núm. 18, pp. 6386–6392, 2013, doi: 10.1007/s10853-013-7438-y.
- [61] W. Li, R. Yang, y D. Wang, “CdTe solar cell performance under high-intensity light irradiance”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 123, pp. 249–254, 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.01.021.
- [62] A. Rios-Flores, J. L. Peña, V. Castro-Peña, O. Ares, R. Castro-Rodríguez, y A. Bosio, “A study of vapor CdCl<sub>2</sub> treatment by CSS in CdS/CdTe solar cells”, *Solar Energy*, vol. 84, núm. 6, pp. 1020–1026, 2010, doi: 10.1016/j.solener.2010.03.010.
- [63] S. Uličná, P. J. M. Isherwood, P. M. Kaminski, J. M. Walls, J. Li, y C. A. Wolden, “Development of ZnTe as a back contact material for thin film cadmium telluride solar cells”, *Vacuum*, vol. 139, pp. 159–163, 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.01.001.

- [64] G. I. García-Alvarado *et al.*, “CdTe/CdS solar cells with CdTe grown at low vacuum”, *Vacuum*, vol. 142, pp. 175–180, ago. 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.05.020.
- [65] N. K. Das *et al.*, “Effect of substrate temperature on the properties of RF sputtered CdS thin films for solar cell applications”, *Results Phys*, vol. 17, núm. January, pp. 0–7, 2020, doi: 10.1016/j.rinp.2020.103132.
- [66] A. Mani, P. Aubert, F. Mercier, H. Khodja, C. Berthier, y P. Houdy, “Effects of residual stress on the mechanical and structural properties of TiC thin films grown by RF sputtering”, *Surf Coat Technol*, vol. 194, núm. 2–3, pp. 190–195, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.06.017.
- [67] T. Khumtong, A. Sakulalavek, y R. Sakdanuphab, “Empirical modelling and optimization of pre-heat temperature and Ar flow rate using response surface methodology for stoichiometric Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering”, *J Alloys Compd*, vol. 715, pp. 65–72, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.322.
- [68] J. E. Greene, *Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution: An Atomic Scale View*, Third Edit. Elsevier Ltd., 2010. doi: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00012-0.
- [69] H. Kaur *et al.*, “Investigation of structural, hysteresis and electromagnetic parameters for microwave absorption application in doped Ba–Sr hexagonal ferrites at X-band”, *J Alloys Compd*, vol. 806, pp. 1220–1229, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.07.032.
- [70] T. D. Nguyen, T. Nguyen, y J. H. Underwood, “Intrinsic stress in sputtered thin films”, *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, vol. 356, núm. 1991, pp. 131–136, 1995, doi: 10.1557/proc-356-131.
- [71] R. Kumar, N. Khare, V. Kumar, y G. L. Bhalla, “Effect of intrinsic stress on the optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by rf magnetron sputtering”, *Appl Surf Sci*, vol. 254, núm. 20, pp. 6509–6513, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.04.012.
- [72] P. Junlabhut, P. Nuthongkum, R. Sakdanuphab, A. Harnwunggmoung, y A. Sakulalavek, “Influence of Sputtering Power Density on the Thermoelectric and Mechanical Properties of Flexible Thermoelectric Antimony Telluride Films Deposited by DC Magnetron Sputtering”, *J Electron Mater*, vol. 49, núm. 5, pp. 2747–2754, 2020, doi: 10.1007/s11664-019-07692-8.
- [73] J. Hwang, S. Choung, W. Shin, W. S. Han, y C. M. Chon, “A batch experiment of cesium uptake using illitic clays with different degrees of crystallinity”, *Water (Switzerland)*, vol. 13, núm. 4, pp. 1–12, 2021, doi: 10.3390/w13040409.

- [74] N. E. Vázquez-Barragán *et al.*, “Influence of the substrate temperature on the formation of CuSbSe<sub>2</sub> thin films grown by pulsed laser deposition”, *Ceram Int*, vol. 48, núm. 23, pp. 35031–35038, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.08.092.
- [75] W. R. Ali y M. Prasad, “Piezoelectric MEMS based acoustic sensors: A review”, *Sens Actuators A Phys*, vol. 301, 2020, doi: 10.1016/j.sna.2019.111756.
- [76] Y. Du *et al.*, “One-Dimensional van der Waals Material Tellurium: Raman Spectroscopy under Strain and Magneto-Transport”, *Nano Lett*, vol. 17, núm. 6, pp. 3965–3973, 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b01717.
- [77] F. J. Manjón *et al.*, “Anomalous Raman modes in tellurides”, *J Mater Chem C Mater*, vol. 9, núm. 19, pp. 6277–6289, 2021, doi: 10.1039/d1tc00980j.
- [78] M. T. Hossain y P. K. Giri, “Temperature-dependent Raman studies and thermal conductivity of direct CVD grown non-van der Waals layered Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se”, *J Appl Phys*, vol. 129, núm. 17, 2021, doi: 10.1063/5.0049368.
- [79] K. J. Tiwari, V. Vinod, A. Subrahmanyam, y P. Malar, “Growth and characterization of chalcostibite CuSbSe<sub>2</sub> thin films for photovoltaic application”, *Appl Surf Sci*, vol. 418, pp. 216–224, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.279.
- [80] J. Humlíček *et al.*, “Raman and interband optical spectra of epitaxial layers of the topological insulators Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> on BaF<sub>2</sub> substrates”, *Phys Scr*, vol. T162, p. 014007, sep. 2014, doi: 10.1088/0031-8949/2014/T162/014007.
- [81] D. M. Mattox, *Physical Sputtering and Sputter Deposition (Sputtering)*. 2010. doi: 10.1016/b978-0-8155-2037-5.00007-1.
- [82] J. A. Thornton, “The microstructure of sputter-deposited coatings”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, núm. 6, pp. 3059–3065, 1986, doi: 10.1116/1.573628.
- [83] B. Fang, Z. Zeng, X. Yan, y Z. Hu, “Effects of annealing on thermoelectric properties of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 24, núm. 4, pp. 1105–1111, 2013, doi: 10.1007/s10854-012-0888-1.
- [84] W. D. Westwood, “Sputter Deposition Processes”, *MRS Bull*, vol. 13, núm. 12, pp. 46–51, 1988, doi: 10.1557/S0883769400063697.

- [85] E. Kusano, “Structure-Zone Modeling of Sputter-Deposited Thin Films: A Brief Review”, *Applied Science and Convergence Technology*, vol. 28, núm. 6, pp. 179–185, 2019, doi: 10.5757/asct.2019.28.6.179.
- [86] P. Singh, A. P. Singh, N. Kanda, M. Mishra, G. Gupta, y A. Thakur, “High transmittance contrast in amorphous to hexagonal phase of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>: Reversible NIR-window”, *Appl Phys Lett*, vol. 111, núm. 26, 2017, doi: 10.1063/1.5009610.
- [87] J. C. Martinez, L. Lu, J. Ning, W. Dong, T. Cao, y R. E. Simpson, “The Origin of Optical Contrast in Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Based Phase-Change Materials”, *Phys Status Solidi B Basic Res*, vol. 257, núm. 1, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1002/pssb.201900289.
- [88] S. Arora y Y. K. Vijay, “Electrical, structural and optical properties of tellurium thin films on silicon substrate”, en *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics Inc., may 2018. doi: 10.1063/1.5032418.
- [89] M. Kim, H.-M. Kim, H. Yanagi, K. Fukui, y J.-S. Park, “Electrical conductivity, Seebeck coefficient, and crystal growth of p-type tellurium films through temperature dependent RF Sputtering”, *Nanotechnology*, 2023, doi: 10.1088/1361-6528/acdd0a.
- [90] L. Marasamy *et al.*, “Probing the significance of RF magnetron sputtering conditions on the physical properties of CdS thin films for ultra-thin CdTe photovoltaic applications”, *Appl Surf Sci*, vol. 574, núm. October 2021, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151640.
- [91] S. Jeetendra, N. C. Shivappa, R. Patel, y M. H. Matt, “Optimization of thickness of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin film as back contact for CdTe thin film solar cells”, *Adv Mater Lett*, vol. 5, núm. 11, pp. 639–644, 2014, doi: 10.5185/amlett.2014.7589.
- [92] H. S. Soliman, S. Yaghmour, y H. G. Al-Solami, “Heat-treatment effect on the structural and optical properties of flash evaporated Sb<sub>2</sub> Te<sub>3</sub> thin films”, en *EPJ Applied Physics*, oct. 2008, pp. 59–64. doi: 10.1051/epjap:2008132.
- [93] J. H. Lim *et al.*, “Electrodeposition of p-type Sb<sub>x</sub> Te<sub>y</sub> thermoelectric films”, *J Electron Mater*, vol. 40, núm. 5, pp. 1321–1325, 2011, doi: 10.1007/s11664-011-1629-6.
- [94] J. H. Lim *et al.*, “Synthesis and thermoelectric/electrical characterization of electrodeposited Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub> thin films”, *Mater Res Bull*, vol. 47, núm. 10, pp. 2748–2751, 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.04.140.

- [95] J. Ning *et al.*, “Differences in Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> growth by pulsed laser and sputter deposition”, *Acta Mater*, vol. 200, pp. 811–820, 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.09.035.
- [96] G. C. Sosso, S. Caravati, y M. Bernasconi, “Vibrational properties of crystalline Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> from first principles”, *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 21, núm. 9, 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/9/095410.
- [97] T. Liu *et al.*, “Structural, optical and electrical properties of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films prepared by pulsed laser deposition”, *J Cryst Growth*, vol. 416, pp. 78–81, 2015, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2015.01.022.
- [98] J. A. Thornton, “Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings.”, *J Vac Sci Technol*, vol. 11, núm. 4, pp. 666–670, 1974, doi: 10.1116/1.1312732.
- [99] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, y R. De Gryse, “Biaxial alignment in sputter deposited thin films”, *Thin Solid Films*, vol. 515, núm. 4, pp. 1229–1249, 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2006.06.027.
- [100] M. Rimoldi *et al.*, “Effect of Substrates and Thermal Treatments on Metalorganic Chemical Vapor Deposition-Grown Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thin Films”, *Cryst Growth Des*, vol. 21, núm. 9, pp. 5135–5144, 2021, doi: 10.1021/acs.cgd.1c00508.
- [101] N. Theekhasuk *et al.*, “Improving the thermoelectric properties of thick Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> film via Cu doping and annealing deposited by DC magnetron sputtering using a mosaic target”, *Current Applied Physics*, vol. 31, núm. July, pp. 7–15, 2021, doi: 10.1016/j.cap.2021.07.011.
- [102] P. Fan, Z. H. Zheng, G. X. Liang, D. P. Zhang, y X. M. Cai, “Thermoelectric characterization of ion beam sputtered Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films”, *J Alloys Compd*, vol. 505, núm. 1, pp. 278–280, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.06.046.
- [103] N. Somdock, A. Harnwungmoung, A. Sakulkalavek, y R. Sakdanuphab, “Effect of real working environment/formation of oxide phase on thermoelectric properties of flexible Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films”, *Ceram Int*, vol. 45, núm. 13, pp. 15860–15865, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.05.090.
- [104] T. Chen *et al.*, “Influence of substrate temperature on structural and thermoelectric properties of antimony telluride thin films fabricated by RF and DC cosputtering”, *J Electron Mater*, vol. 41, núm. 4, pp. 679–683, 2012, doi: 10.1007/s11664-011-1896-2.

- [105] M. Shaik y I. A. Motaleb, "Investigation of the optical properties of PLD-grown Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>", *IEEE International Conference on Electro Information Technology*, pp. 1–6, 2013, doi: 10.1109/EIT.2013.6632708.