



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Mérida

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**“Modulación de las propiedades de películas delgadas de SnO₂
dopadas con Mg con aplicación en celdas solares MTO/CdTe
fabricadas completamente por Sputtering”**

TESIS

Que presenta

Francisco Javier Ceh Cih

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

en

Fisicoquímica

Director(es) de Tesis:

Dr. Juan Luis Peña Chapa

Mérida, Yucatán, México

Mayo de 2024

AGRADECIMIENTOS

- Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por el apoyo económico brindado durante mis estudios de doctorado.
- Al laboratorio de celdas solares del CINVESTAV unidad Mérida.
- Al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (FOMIX-Yucatán: 2008-108160.) por el uso de sus instalaciones.
- Al Dr. Juan Luis Peña Chapa por haber fungido como director de esta tesis
- A los doctores: Eduardo Camacho Espinosa, Ricardo Javier Mis Fernández e Iván Rimmaudo por el soporte científico y asesoramiento otorgado durante la realización de este trabajo de investigación.
- A los compañeros del laboratorio por el ambiente de trabajo y apoyo brindado.
- A los profesores del departamento de Física Aplicada por ser partícipes en la formación de nuestros conocimientos.
- A los doctores Víctor Rejón e Iván Oliva, a la doctora Inés Riech y a W. Cauich por su apoyo técnico.
- A L. Pinelo y Z. Rodríguez por el apoyo secretarial.
- Al H. sínodo por sus observaciones, comentarios y tiempo dedicado en la revisión de esta tesis.

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio detallado sobre las propiedades estructurales, químicas, morfológicas, ópticas y eléctricas de películas delgadas de dióxido de estaño (SnO_2) y dióxido de estaño dopado con Magnesio (MTO), esto con el fin de ser aplicadas como capa ventana en celdas solares basadas en CdTe. Las películas de SnO_2 se depositaron mediante la técnica RF-Sputtering sobre vidrio y cuarzo, empleando un blanco de estaño metálico (Sn) en atmósfera reactiva de Ar + O_2 . El depósito se realizó a una presión de trabajo de 25 mTorr, temperatura de sustrato de 400°C y una potencia de 50W. Las películas de MTO se obtuvieron mediante la incorporación de átomos de magnesio (Mg) en películas delgadas de SnO_2 utilizando la técnica de RF-Sputtering reactivo y virutas de Mg, las cuales se distribuyeron sobre la superficie del blanco de Sn metálico. La incorporación de Mg en las películas delgadas de SnO_2 fue controlado mediante la variación de la cantidad de virutas desde 0.2 hasta 1.2 g. Las propiedades estructurales, químicas, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Fotoelectrones por rayos X (XPS), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y de Fuerza Atómica (AFM), Espectrofotometría y Efecto Hall, respectivamente. Los resultados mostraron que las propiedades de las películas delgadas tienen relación con la cantidad de Mg que se incorpora en la red cristalina del SnO_2 . Los patrones DRX mostraron pérdida de cristalinidad y disminución del tamaño de cristalito con el aumento de Mg. El análisis químico confirmó la obtención de películas de MTO con diferentes porcentajes de dopaje alcanzando un porcentaje atómico máximo de Mg de hasta 23%, además determinó que la incorporación del Mg puede ser de forma sustitucional e intersticial, lo cual depende de la cantidad de dopaje alcanzado. Las imágenes SEM mostraron una superficie uniforme y compacta con granos irregulares que modifican su tamaño con el dopado de Mg. Por otro lado, se obtuvieron películas con valores de transmitancia por encima del 90% y reflectancia por debajo de 25%, cuyos valores de banda prohibida se encuentran entre 3.2 a 3.8 eV. La resistividad eléctrica varió de 10^{-1} a $10^2 \Omega\text{cm}$ en función de la incorporación de Mg. Las películas de SnO_2 y MTO fueron utilizadas como capa ventana en la estructura FTO/ SnO_2 /CdTe/Cu/Mo y FTO/MTO/CdTe/Cu/Mo donde la estructura conformada por la capa ventana depositada con 0.8 g de Mg presentó las mejores propiedades. Esta estructura se optimizó variando el espesor del CdTe y los procesos del tratamiento termoquímico (clorinado) alcanzando una J_{SC} de 20.79 mA/cm^2 , un V_{OC} de 0.776 V y una eficiencia del 8.23%.

ABSTRACT

In this work, a detailed study of the structural, chemical, morphological, optical, and electrical properties of tin dioxide (SnO_2) and magnesium doped tin dioxide (MTO) thin films is presented. This is for use as a window layer in CdTe-based solar cells. SnO_2 thin films were deposited on glass and quartz by RF-Sputtering in an $\text{Ar}+\text{O}_2$ reactive atmosphere. It was deposited at a working pressure of 25 mTorr, a substrate temperature of 400°C , and a power of 50 W. MTO films were obtained by using the reactive RF-Sputtering technique and Mg shavings to incorporate magnesium (Mg) atoms into SnO_2 thin films, which were then distributed over the surface of the metallic Sn target. By varying the number of shavings from 0.2 to 1.2 g, the incorporation of Mg into SnO_2 thin films was controlled. The structural, chemical, morphological, optical, and electrical properties of the thin films were characterized by X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM), Spectrophotometry and Hall effect, respectively. The results showed that the amount of Mg incorporated in the crystal lattice of SnO_2 is related to the properties of the thin films. XRD patterns showed loss of crystallinity and decrease in crystallite size with increase in Mg. The chemical analysis confirmed the production of MTO films with different doping percentages, reaching a maximum atomic Mg percentage of up to 23%. The analysis also revealed that, depending on the doping level achieved, the Mg incorporation can be substitutional and interstitial. SEM images showed uniform compact surface with irregular grains changing size with Mg doping. On the other hand, films with transmittance values above 90% and reflectance values below 25% were obtained, with band gap values between 3.2 and 3.8 eV. Electrical resistivity varied from 10^{-1} to $10^2 \Omega\text{cm}$ depending on Mg incorporation. SnO_2 and MTO films were used as the window layer in the FTO/ SnO_2 /CdTe/Cu/Mo and FTO/MTO/CdTe/Cu/Mo structures, the structure formed by the window layer deposited with 0.8 g of Mg showed the best properties. This structure was optimized by varying the CdTe thickness and the thermochemical treatment processes (chlorination) to obtain a J_{SC} of 20.79 mA/cm^2 , a V_{OC} of 0.776 V and an efficiency of 8.23%.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
1.1.- LA FÍSICA DE LA CELDA SOLAR.....	4
1.1.1.- Película delgada.....	4
1.1.2.- Semiconductores.	5
1.1.3.- Celdas solares	8
1.2.- MTO (SnO ₂ DOPADO CON Mg).....	13
1.2.1.- Óxido de estaño y dopaje.....	13
1.2.2.- Propiedades y aplicaciones del MTO	15
1.2.3.- MTO como película delgada y capa ventana.....	16
CAPITULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	19
2.1 Técnicas de depósito de las películas delgadas.....	19
2.1.1 RF-Sputtering.....	19
2.2 Técnicas de caracterización.....	22
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	22
2.2.2 Espectroscopia de Fotoelectrones (XPS).....	24
2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	26
2.2.5.- Microscopia de fuerza atómica.....	30
2.2.6.- Método de Van der Pauw y Efecto Hall	32
2.3 Técnicas de caracterización de las celdas solares	34
2.3.1 Curva I-V.....	34
2.3.2 Eficiencia cuántica.....	37
CAPÍTULO 3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	40
3.1.- Películas delgadas de MTO.....	40
3.1.1.- Depósito de películas delgadas de SnO ₂	40
3.1.2.- Depósito de películas delgadas de MTO.....	42
3.1.3.- Caracterización de películas delgadas.....	43
3.2.- Fabricación de dispositivos MTO/CdTe.....	44
3.2.1.- Optimización de dopaje con Mg en la capa ventana.....	44
3.2.2.- Optimización de espesor de CdTe y tratamiento termoquímico.....	45
3.2.3.- Caracterización de celdas MTO/CdTe.....	45

CAPITULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIONES	47
4.1.- Películas delgadas de MTO con diferente dopaje.	47
4.1.1.- Caracterización estructural.....	47
4.1.2.- Caracterización química.....	52
4.1.3.- Caracterización morfológica	56
4.1.4.- Caracterización óptica.....	61
4.1.5.- Caracterización eléctrica	64
4.2.- CELDA SOLAR.....	68
4.2.1.- Optimización de dopaje.....	68
4.2.2.- Optimización de espesor de CdTe y clorinado.	71
4.2.3.- Análisis de celda récord	75
CONCLUSIONES	79
REFERENCIAS	80

RELACIÓN DE FIGURAS

<i>Figura 1.1.- Diagrama de bandas de energía para materiales a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes.</i>	<i>7</i>
<i>Figura 1.2.- a) Movimiento de electrones de la banda de impurezas donadoras (b.d.) a la banda de conducción en un semiconductor tipo n, b) cambio de energía de los electrones hacia la banda de impurezas aceptoras (b.a.) en un semiconductor tipo p.</i>	<i>8</i>
<i>Figura 1.3.- a) Formación de la región de carga espacial y aparición de un campo eléctrico al unirse un semiconductor tipo p con uno tipo n, b) efecto fotovoltaico en celdas solares.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 1.4.- Estructura de una celda solar CdS/CdTe de película delgada.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 1.5.- Estructura cristalina del SnO₂.</i>	<i>13</i>
<i>Figura 1.6.- Estructura cristalina del SnO₂ dopado con Mg.</i>	<i>15</i>
<i>Figura 2.1.- Esquema representativo del proceso físico de Sputtering.</i>	<i>19</i>
<i>Figura 2.2.- Esquema representativo del proceso de obtención de una película delgada mediante un sistema de RF-Sputtering.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2.3.- a) Sistema sin magnetrón, los electrones y átomos se encuentran dispersos, b) Sistema con magnetrón, los electrones se encuentran sobre las líneas de campo.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2.4.- Modelo representativo de la difracción de rayos X.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 2.5.- Componentes del equipo utilizado para la técnica de caracterización DRX.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 2.6.- Geometría de equipo de difracción de rayos X en modo a) Bragg- Brentano y b) haz rasante.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2.7.- Esquema del efecto fotoeléctrico.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 2.8.- Interacciones de un haz de electrones sobre una muestra.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 2.9.- Esquema representativo del funcionamiento de un equipo de SEM.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2.10.- Efectos de la interacción de un haz de luz con un material.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 2.11.- Componentes de un espectrofotómetro.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 2.12.- Espectro de absorción de un material con E_g directa.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 2.13.- Esquema representativo de un sistema de AFM.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 2.14.- Muestras con diferentes tipos de geometrías.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 2.15.- a) Curva I-V correspondiente a una celda solar medida en la oscuridad y en iluminación y b) Curva I-V de celda solar en iluminación graficada en el primer cuadrante.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 2.16.- Circuito eléctrico equivalente a una celda solar.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 2.17.- EQE e IQE de una celda solar.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 3.1.- Equipo empleado para el depósito de películas delgadas por la técnica RF-Sputtering.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 3.2.- Componentes del interior de la cámara de depósito.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 3.3.-Target con diferentes cantidades de virutas de Mg.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 4.1.- Difractogramas de películas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre a) vidrio y b) cuarzo.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 4.2.- Factor de textura de diferentes planos cristalinos de muestras de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre a) vidrio y b) cuarzo.</i>	<i>49</i>

Figura 4.3.- a) Relación de planos $I(200)/I(110)$ y b) grado de orientación preferido σ de muestras de SnO_2 sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre vidrio y cuarzo.	49
Figura 4.4.- a) Parámetros de red y b) tamaño de cristalita de muestras de SnO_2 sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre vidrio y cuarzo.	51
Figura 4.5.- a) Espectros de XPS, b) porcentaje atómico en muestras de SnO_2 sin dopar y dopadas con Mg y c) banda de valencia correspondiente a la muestra SnO_2 pura.	52
Figura 4.6.- Deconvoluciones de mediciones XPS correspondientes a a) Sn 3d, b) O 1s y c) Mg 1s.	54
Figura 4.7.- Comparación de concentración atómica de Mg y $Mg_{in}/(Mg_{in} + Mg_{Sn})$	56
Figura 4.8.- Micrografías SEM de películas delgadas de SnO_2 sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre vidrio con magnificación de 100KX y 200KX.	57
Figura 4.9.- Micrografías SEM de películas delgadas de SnO_2 sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre cuarzo con magnificación de 100KX y 200KX.	58
Figura 4.10.- Imágenes AFM 2D y 3D de películas delgadas de SnO_2 sin dopar y dopadas con Mg.	59
Figura 4.11.- Histograma de rugosidad y rugosidad lineal de películas delgadas de SnO_2 sin dopar y dopadas con Mg.	61
Figura 4.12.- Espectros de transmitancia óptica correspondiente a películas de SnO_2 sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre a) vidrio y b) cuarzo.	62
Figura 4.13.- Valores de E_g para películas de SnO_2 sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre a) vidrio y b) cuarzo.	63
Figura 4.14.- Espectros de reflectancia óptica para películas de SnO_2 sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre a) vidrio y b) cuarzo.	64
Figura 4.15.- Concentración de cargas y resistividad de películas delgadas de SnO_2 depositadas con 0, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 g de Mg.	65
Figura 4.16.- Parámetros J-V de celdas fabricadas con películas delgadas de SnO_2 sin dopar y dopadas con Mg como capa ventana.	68
Figura 4.17.- Parámetros J-V de celdas fabricadas con CdTe depositado por 40 (verde), 30 (rojo) y 20 minutos (azul) con variación en las condiciones de los tratamientos termoquímicos correspondientes al clorinado.	72
Figura 4.18.- Parámetros J-V de celda récord fabricada en este trabajo.	75
Figura 4.19.- Parámetros característicos J-V de celda récord medidos a oscuras e iluminada.	76
Figura 4.20.- EQE e IQE de celda récord comparada con EQE de celda CdS/CdTe.	78

RELACIÓN DE TABLAS

<i>Tabla 3.1.- Parámetros de depósito para películas delgadas de SnO₂.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 3.2.- Parámetros de MTO depositado con diferente dopaje.</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 3.3.- Parámetros de optimización de celdas solares MTO/CdTe.</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 4.1.- Parámetros eléctricos de películas delgadas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg.</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 4.2.- Parámetros característicos J-V de celda récord medidos a oscuras e iluminada</i>	<i>76</i>

INTRODUCCIÓN

La inestabilidad de los precios de los combustibles fósiles, el calentamiento global y la preocupación ambiental se deben principalmente al aumento en la demanda energética producida por la población, el sector productivo y la evolución de las tecnologías modernas. Una elevada dependencia energética genera un desequilibrio entre la producción y el consumo, lo cual conlleva a una sobreexplotación de las fuentes de energía tradicionales como el petróleo, gas natural y carbón, generando posibles problemas de escasez y desabasto para las siguientes décadas.

Las energías renovables han atraído mucha atención porque son una posible solución a este importante problema. En particular, las celdas solares fotovoltaicas, las cuales se consideran la tecnología más prometedora para una producción de energía de bajo costo y respetuosa con el medio ambiente.

Se ha realizado una gran cantidad de investigación y esfuerzo en la recolección de energía solar utilizando dispositivos y sistemas fotovoltaicos, sin embargo, la mayor parte se ha centrado en la tecnología fotovoltaica basada en silicio, la cual está siendo lentamente reemplazada por celdas solares de película delgada con materiales como el CdS/CdTe y CuIn(Ga)Se_2 (CIGSe) que han alcanzado eficiencias de 26.1 y 23.6%, respectivamente. Sin embargo, estos materiales enfrentan ciertos problemas. Por ejemplo, en el caso de las celdas solares de CdS/CdTe, el cadmio es altamente tóxico; por lo tanto, las celdas solares basadas en CdTe no son una buena selección en vista de la producción a gran escala. En el caso de las celdas solares de CIGSe, la preparación del absorbedor requiere de elementos como el indio (In) y galio (Ga), los cuales son materiales poco abundantes en la tierra. Como alternativa, las investigaciones se centran en las celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (CZTSSe), las cuales cuentan con una eficiencia máxima de conversión del 14.9%, sin embargo, este material pertenece a un sistema cuaternario, el control preciso de composición y transiciones estructurales es difícil debido al número de elementos involucrados. Además, demasiados elementos en este absorbente también pueden aumentar el costo de producción de las celdas solares. Por lo tanto, en vista de la producción en masa a menor costo, el uso de CIGSe y CZTSe estará limitado en un futuro próximo.

En este escenario, los materiales con relativa abundancia en la tierra, no tóxicos y de fácil controlabilidad de la estequiometría, desempeñan un papel crucial para reemplazar

las tecnologías anteriores. El magnesio (Mg) y estaño (Sn) se encuentran catalogados como materiales relativamente abundantes a nivel mundial, ocupando los lugares 8 y 50, respectivamente. Por otro lado, son materiales que han sido utilizados satisfactoriamente dentro de alguna de las diferentes capas de celdas solares de película delgada.

Por tales motivos, en este trabajo se realizó el estudio de películas delgadas de óxido de estaño dopado con magnesio (MTO) y su aplicación como capa ventana en celdas de MTO/CdTe obtenidas completamente por la técnica Sputtering. El interés en este estudio radica en las características de este material, debido a que el MTO da la posibilidad de modular sus propiedades mediante la variación de la cantidad de dopaje, además de que cuenta con buenas propiedades ópticas y eléctricas, las cuales lo posicionan como un buen material ventana.

Objetivo general: Obtener mediante un proceso novedoso y utilizando elementos abundantes y no tóxicos películas delgadas de SnO₂ con características modulables a través del dopaje con Mg, optimizando sus propiedades para ser utilizado como capa ventana en celdas solares de película delgada fabricadas completamente por Sputtering.

Objetivos específicos:

1. Obtener películas delgadas de SnO₂ por la técnica RF-Sputtering.
2. Realizar mediante el dopaje la incorporación de Mg en la estructura del SnO₂, modulando sus propiedades en función del porcentaje de Mg utilizado durante el depósito del material.
3. Caracterizar las propiedades estructurales, químicas, morfológicas, ópticas y eléctricas de películas delgadas de SnO₂ y MTO.
4. Establecer la metodología para la obtención de películas delgadas de CdTe por la técnica RF-Sputtering.
5. Construir celdas solares con estructura FTO/MTO/CdTe/Cu/Mo, variando únicamente el dopaje de la película delgada de MTO para optimizar el funcionamiento del dispositivo.
6. Optimizar el espesor del CdTe y el proceso de Clorinado de la estructura FTO/MTO/CdTe/Cu/Mo.
7. Caracterizar las propiedades eléctricas y eficiencias de las celdas solares con estructura FTO/MTO/CdTe/Cu/Mo.

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se exponen los conceptos básicos y el funcionamiento de una celda solar, basándose principalmente en las fabricadas con películas delgadas. Además, se describen las principales características y propiedades que deben de cumplir los materiales para ser aplicados en estos dispositivos fotovoltaicos, poniendo especial énfasis en aquellos que funcionan como capa ventana y material absorbedor, los cuales serán estudiados en este trabajo.

1.1.- LA FÍSICA DE LA CELDA SOLAR

1.1.1.- Película delgada.

Los nuevos conocimientos que se tienen sobre las propiedades de los materiales, así como el gran avance en la tecnología, permiten la fabricación y desarrollo de materiales con propiedades fisicoquímicas adecuadas y controladas para realizar funciones específicas que favorecen a la industria microelectrónica. La investigación intenta mejorar estos materiales creando nuevos compuestos y realizando variaciones en las condiciones utilizadas para su preparación, de este modo en la actualidad se pueden encontrar materiales en forma de películas delgadas.

Una película delgada es una capa de material delgado fabricada por el depósito de átomos o moléculas individuales sobre un sustrato, está definida como un material de baja dimensión creado por condensación de una por una de las especies del material requerido, con espesores que van desde algunos nanómetros hasta cientos de micrómetros [1]. Inicialmente fueron utilizadas específicamente para fines decorativos, sin embargo, debido a la creación por parte de Otto Van Guericke de equipos capaces de alcanzar vacíos a nivel laboratorio [2], en 1640 se convirtieron en un área de investigación y de desarrollo tecnológico.

Pueden estar formadas por un solo elemento químico o por una combinación de estos. Las propiedades del material obtenido, tales como la composición química, morfología, cristalinidad, entre otras, son controladas por la técnica de crecimiento empleada. Por lo que, para lograr películas con características específicas, se ajustan los parámetros del proceso como la temperatura y tiempo de depósito, el tipo de sustrato, la tasa de crecimiento y la combinación de gases en la atmósfera de crecimiento.

Las películas delgadas pueden depositarse a través de diferentes técnicas, que por sus características se agrupan en técnicas físicas y técnicas químicas. Las primeras utilizan medios mecánicos, electromecánicos o termodinámicos, el material a depositar se coloca en una atmósfera energética, por lo que las partículas pueden escapar de su superficie, el sistema se encuentra en una cámara de vacío para permitir el libre desplazamiento de estas. Frente al material se encuentra una superficie sólida, llamada sustrato, en la cual las partículas se agrupan y condensan, formando una capa sólida, algunos ejemplos de estas técnicas son el Sputtering, PVD o PLD. Mientras que, las técnicas químicas se basan en la interacción de un fluido precursor con un sustrato, la reacción química dará lugar a la formación de una capa sólida, debido a que el líquido rodea toda la superficie, el depósito será uniforme, CVD y electrodeposición son ejemplos de estas técnicas [3].

Para determinar la técnica que se utilizará para el depósito es necesario tener en cuenta la aplicación que se le dará a la película delgada (eléctrica, térmica, mecánica, morfológica, óptica, magnética o química), las características del material, la tecnología del proceso o los equipos de producción. Las películas delgadas se emplean principalmente para dos finalidades: en la primera, se trata de optimizar o proporcionar de propiedades nuevas a los sustratos donde fueron depositados; en la segunda, su aplicación se centra en la generación de dispositivos que deben tener características específicas para su uso y tienen poca o nula relación con las propiedades de su sustrato, que tiene como objetivo servir de soporte para el depósito de estas.

Para que una película delgada pueda ser útil y cumpla con su propósito, debe tener las siguientes propiedades generales: ser químicamente estable en el entorno en el que se usará; poseer alta adherencia a la superficie que recubre (el sustrato); tener un espesor uniforme; ser químicamente pura o tener una composición controlada y tener una baja densidad de imperfecciones. Las propiedades ópticas (transparente, reflectante, etc.), mecánicas (duro, blando, frágil, etc.), magnéticas (ferromagnético, paramagnético, etc.), químicas (reactivo, inerte, catalítico, etc.) y eléctricas (conductor, aislante o semiconductor) que la película delgada presente, determinarán su uso y/o aplicación.

1.1.2.- Semiconductores.

Las características eléctricas de un material se pueden determinar de acuerdo con la fuerza de enlace entre sus electrones y los átomos de este, haciendo una diferencia entre conductores, semiconductores y aislantes. En los materiales conductores los electrones de

valencia tienden a liberarse de sus átomos con facilidad, teniendo la libertad para trasladarse por todo el material, de manera que, al aplicar un voltaje externo, los electrones liberados podrán moverse en la dirección del campo eléctrico y así producir una corriente eléctrica que fluye a través del material. Por otra parte, los materiales aislantes mantienen a sus electrones de valencia enlazados a través de todo el material, evitando que se liberen, por lo que al aplicar un voltaje no existirán electrones que puedan moverse libremente a través del campo eléctrico. A temperaturas extremadamente altas los átomos adquirirán una mayor energía térmica, lo que provocará un aumento en su movimiento de vibración en el interior del material, logrando que finalmente algunos de sus electrones de valencia puedan liberarse. Sin embargo, la temperatura ambiente no proporciona suficiente energía para que esto suceda, por lo que resulta difícil lograr que los materiales aislantes puedan conducir electricidad.

Los semiconductores son materiales capaces de conducir corriente eléctrica al encontrarse bajo ciertas condiciones de presión, radiación incidente o temperatura. A temperaturas cercanas a 0 K los semiconductores no son capaces de liberar a sus electrones de valencia, por lo que se comportan como materiales aislantes, es decir, no conducen corriente eléctrica. Un incremento de la temperatura le proporcionará al material la energía necesaria para propiciar el flujo de sus electrones. Los materiales semiconductores son capaces de iniciar este proceso a temperatura ambiente (300 K aproximadamente) y no necesitan de temperaturas elevadas [4] [5].

Desde el punto de vista energético, los materiales están compuestos por bandas de energía, los cuales son utilizados para determinar sus propiedades eléctricas. Los semiconductores intrínsecos, es decir, un semiconductor puro y perfectamente cristalizado, a bajas temperaturas tienen a todos sus electrones de valencia ligados a su enlace, desde el punto de vista energético los electrones se encuentran en una banda llamada “banda de valencia” (b.v) que se encuentra totalmente ocupada. Una segunda banda energética llamada “banda de conducción” (b.c) se encuentra vacía debido a que no existen electrones libres, entre estas dos bandas se tiene un rango de energías llamada “band gap” o “banda de energías prohibidas” (E_g), específicamente, esta brecha energética representa la energía mínima que se requiere para excitar un electrón hasta un estado en la banda de conducción donde puede participar en la conducción. Cuando se incrementa la temperatura se pueden romper los enlaces que forman los electrones y el núcleo, formando pares de electrones y huecos. La liberación del enlace equivale a que un electrón se transfiera de la banda de

valencia a la banda de conducción ocupando un lugar en esta última. El espacio vacío que se dejó en la banda de valencia puede ser ocupado por otros electrones ligados o por otros electrones de valencia [6].

El modelo que se tiene para la teoría de bandas se aplica de igual manera para los metales y aislantes, la diferencia que se tiene entre cada uno es el valor de la E_g , es decir, la energía mínima necesaria para que los portadores puedan contribuir a la conducción. En la figura 1.1 se puede observar la E_g para cada uno de los materiales.

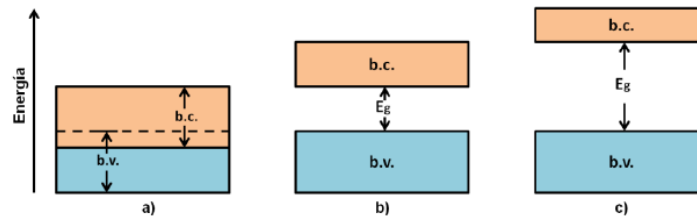


Figura 1.1.- Diagrama de bandas de energía para materiales a) conductores, b) semiconductores y c) aislantes.

En los aislantes la E_g es muy grande, de manera que al encontrarse a temperatura ambiente se obtendrán pocos o ningún portador libre, volviéndose malos conductores, a diferencia de los metales, los cuales cuentan con un pequeño o nulo valor de E_g , ya que la banda de valencia y la banda de conducción se superponen, de forma que siempre se dispondrá de una banda parcialmente ocupada, en la cual se tendrá un movimiento de portadores al aplicar un campo eléctrico. Los semiconductores a temperatura ambiente pueden disponer de una moderada cantidad de portadores libres debido a que su valor de E_g no es muy grande pero tampoco muy pequeño como los metales.

Debido a que los semiconductores puros dependen de la temperatura para mejorar la liberación de electrones, sus cambios de conductividad son muy sensibles a la variación de esta, lo que produce un inconveniente al momento de hacer uso de estos materiales. Para mantener más estable la cantidad de portadores a temperatura ambiente, es posible introducir átomos de diferente valencia a los que normalmente el semiconductor tiene en su red cristalina. Con este proceso la conductividad pasa a ser dominada por las características del átomo añadido, al que se le llama "impureza", y da lugar al semiconductor extrínseco o dopado. Existen dos variantes para estos semiconductores, primero se encuentran los extrínsecos tipo n , los cuales son dopados con un elemento que contenga un electrón de valencia extra, por lo que el material contará con una alta concentración de impurezas negativas o donadoras (electrones), por otro lado se encuentran los

semiconductores extrínsecos tipo p , los cuales son dopados con un elemento que contenga un electrón de valencia menos, por lo que se tendrá una concentración de impurezas positivas o aceptoras (huecos) [7].

El comportamiento energético de las impurezas donadoras se basa en que tienen un electrón de valencia extra, que no está ligado a un enlace, pero tampoco puede estar libre en el material, lo que significa que no se encuentra en alguna de las bandas de energía. La figura 1.2a hace referencia al cambio de energía a causa del incremento de temperatura, a 0 K, la impureza se ubicará en un nivel energético (b.d.) cercano a la banda de conducción, de forma que podrá moverse a este nivel al mínimo incremento de energía, de esta manera al llegar a la temperatura ambiente todas las impurezas donadoras se encontrarán ubicadas en la banda de conducción. La figura 1.2b representa a las impurezas aceptoras, las cuales con un enlace incompleto se situarán (b.a.) muy cerca de la banda de valencia, de esta forma al mínimo incremento de energía por el aumento en la temperatura, los electrones de la banda de valencia podrán pasar a ocupar estos espacios y dejar nuevas vacancias, por lo que a temperatura ambiente estos electrones habrán ocupado por completo el lugar de las impurezas aceptoras.

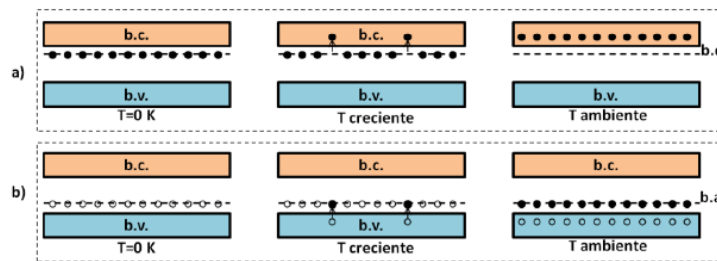


Figura 1.2.- a) Movimiento de electrones de la banda de impurezas donadoras (b.d.) a la banda de conducción en un semiconductor tipo n , b) cambio de energía de los electrones hacia la banda de impurezas aceptoras (b.a.) en un semiconductor tipo p .

1.1.3.- Celdas solares

Las celdas solares fotovoltaicas son dispositivos capaces de generar electricidad a partir de la energía contenida en la luz solar. Para su funcionamiento es necesario formar una unión $p-n$, es decir, la unión de un semiconductor tipo p y uno tipo n . La conversión de energía se lleva a cabo mediante el fenómeno denominado efecto fotovoltaico [8].

En el momento de que ambos semiconductores se encuentren en contacto, se establecerá una difusión de electrones y huecos hacia el material que contiene una cantidad menor de cada portador, es decir, los huecos se difunden del semiconductor tipo p hacia el tipo n y los electrones se difunden del material tipo n hacia el tipo p . La difusión de

portadores se detendrá hasta que exista un equilibrio, dando lugar a la formación de dos regiones cercanas a la zona de contacto (interface), en esta zona el semiconductor tipo p contará con átomos aceptores ionizados con una carga negativa, mientras la región n tendrá átomos ionizados con carga positiva. Los electrones y huecos obtenidos por la difusión se acumulan en una sección muy cerca de la interface de los semiconductores llamada región de carga espacial. Como puede observarse en la figura 1.3a, estos han alcanzado el equilibrio, es decir, otros electrones no podrán ser difundidos porque son repelidos por los iones negativos de la región p y atraídos por los iones positivos de la región n . Esta migración de portadores genera un campo eléctrico que parte del semiconductor tipo n al semiconductor tipo p .

Cuando las celdas solares interactúan con la radiación proveniente del Sol, los fotones que inciden en los semiconductores que conforman la juntura $p-n$ generan un par electrón-hueco, si y solo si, el valor de la energía del fotón es superior al valor del E_g del material semiconductor, dependiendo de la longitud de onda de la radiación incidente el par electrón-hueco se formará en distintas zonas de la juntura. Debido a la acción del campo eléctrico formado en la región de carga espacial, el electrón o el hueco son enviados a la región donde se encuentra un número mayoritario para cada portador como se presenta en la figura 1.3b. Lo anterior genera una separación entre los electrones y huecos dentro de la juntura $p-n$, por lo que se propicia la aparición de una fotocorriente dando como resultado un voltaje y una corriente que se puede utilizar en el circuito exterior. Mediante un contacto eléctrico los electrones pueden ser transportados hasta un circuito externo y realizar un trabajo, con esto los electrones perderán la energía captada a causa de la interacción con los fotones, con lo cual fluirán por otro contacto para poder reintegrarse a la banda de valencia, ya con la energía inicial con la que contaban anterior al proceso de absorción de un fotón de luz.

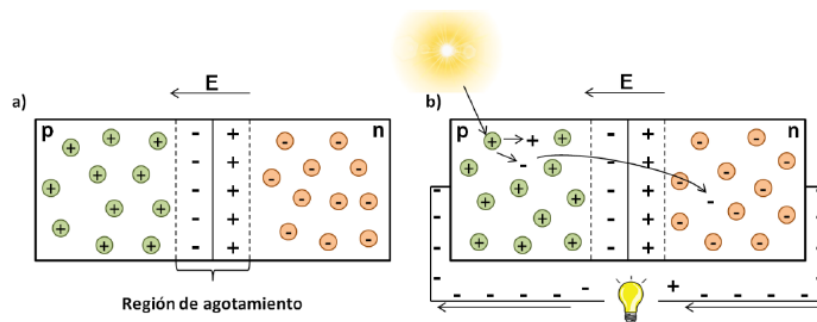


Figura 1.3.- a) Formación de la región de carga espacial y aparición de un campo eléctrico al unirse un semiconductor tipo p con uno tipo n , b) efecto fotovoltaico en celdas solares.

Las celdas solares de película delgada surgieron como alternativa a las celdas solares de Silicio a causa de los altos costos de producción implicados en su fabricación, ya que debido a que es un semiconductor con una E_g indirecta presenta un bajo coeficiente de absorción y exige que los espesores del dispositivo sean muy grandes para lograr una colección de fotones alta, requiriendo una cantidad mayor de material [9]. Independientemente de los materiales que se utilicen para la fabricación de una celda solar se ha desarrollado una estructura base mostrada en la figura 1.4, la cual cuenta con películas delgadas, cada una con características específicas para favorecer a la mayor eficiencia de conversión del dispositivo.

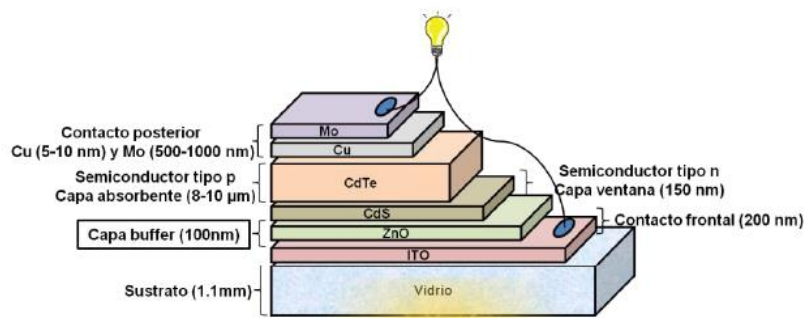


Figura 1.4.- Estructura de una celda solar CdS/CdTe de película delgada.

A continuación, se presenta una descripción de cada uno de los componentes presentes en esta estructura, destacando sus principales características:

- **Sustrato:** Las celdas solares de película delgada utilizan un sustrato como soporte mecánico, en la cual se depositan los diferentes materiales que forman la estructura. Cuando la luz incide a través del sustrato, la configuración es conocida como “superestrato”, y por lo tanto el material empleado debe ser transparente en la región de operación de la celda. Por otro lado, cuando la luz no incide inicialmente por el sustrato se tiene la configuración llamada “sustrato” en la cual es posible utilizar una mayor variedad de materiales, debido a que sus propiedades ópticas no influyen para el funcionamiento de la celda solar.
- **Contacto frontal:** Este material debe contar con dos características principales, debe ser altamente transparente para dejar pasar la mayor cantidad de la luz incidente, así como contar con un alto valor de conductividad, por lo que generalmente se hace uso de los óxidos conductores transparentes (TCO, por sus siglas en inglés) como por ejemplo el óxido de indio dopado con estaño (ITO) o el óxido de estaño dopado con flúor (FTO).

- **Capa buffer:** Es utilizada como barrera para evitar la interdifusión de materiales entre las capas anteriores y posteriores a esta, evitando cortos circuitos debido a la generación de caminos eléctricos entre los contactos, por tal motivo esta capa debe ser de un material con alta transmitancia y baja conductividad.
- **Capa ventana:** Esta capa representa al semiconductor tipo n dentro de la heterojuntura $p-n$ en las celdas solares fotovoltaicas. La capa ventana transmite solamente un determinado rango de la luz incidente (comúnmente conformada por las regiones visible e infrarroja), la cual llegará hasta la capa absorbente. Por lo tanto, esta capa debe contar con una buena transmitancia óptica y preferentemente un valor alto de E_g para evitar pérdidas de energía por absorción.
- **Capa absorbente:** La capa absorbente ocupa el lugar del semiconductor tipo p dentro de la heterojuntura $p-n$, funciona como el material que absorbe la luz que le llega después de atravesar las capas anteriores de la estructura con el fin de generar la mayor cantidad de pares electrón-hueco. Por lo tanto, es necesario que cuente con un valor de E_g menor en comparación con el de la capa ventana. Los valores óptimos para que el material pueda absorber la mayor cantidad de luz visible se encuentran entre 1 y 1.5 eV
- **Contacto posterior:** Para obtener un contacto posterior eficiente es necesario que este genere un contacto óhmico y que tenga una baja resistencia.

La parte más importante en la estructura de la celda solar es la unión $p-n$, debido a que es la encargada del efecto fotovoltaico, de acuerdo con las características de los materiales que la conforman puede ser considerada como una homojuntura o una heterojuntura. Una homojuntura es una interfaz semiconductor que se produce entre capas de material semiconductor similar, estos materiales tienen valores de E_g iguales, pero típicamente tienen dopaje diferente [9]. Una heterojuntura es una interfaz que ocurre entre dos capas o semiconductores distintos, los cuales cuentan con valores de E_g diferentes [10].

Por tal motivo la actual búsqueda de materiales semiconductores apropiados para tener una unión $p-n$ con características destacadas se centra en dos cosas, un semiconductor tipo p con alto coeficiente de absorción y bajo valor de E_g , por otro lado, se busca solucionar el problema de pérdidas por absorción en la capa ventana. La elección de los semiconductores correctos y su posterior adecuación lograría mejorar el efecto fotovoltaico. Materiales como el CdTe y el MTO logran cubrir estos requerimientos, por lo

que es atractivo estudiar estos semiconductores para futuras aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.

1.2.- MTO (SnO₂ DOPADO CON Mg).

El SnO₂ ha demostrado ser un material versátil que puede ser utilizado en diferentes aplicaciones, la introducción de un agente dopante permite potencializar y controlar sus propiedades, lo cual podría ser utilizado con la finalidad de modular sus características y adecuarlas a las necesidades específicas.

1.2.1.- Óxido de estaño y dopaje

El óxido de estaño existe en dos formas, monóxido de estaño (SnO) y dióxido de estaño (SnO₂). La existencia de estos dos óxidos refleja la doble valencia del estaño, 2+ y 4+. El SnO₂ presenta una única fase estable denominada casiterita (forma mineral) o rutilo con parámetro de red $a = 4.738 \text{ \AA}$ y $c = 3.187 \text{ \AA}$. Este óxido semiconductor cristaliza en estructura tetragonal rutilo (Figura 1.5). Según esta disposición, un átomo de estaño está en el centro de seis átomos de oxígeno colocados en las esquinas de un octaedro regular. Cada átomo de oxígeno está rodeado por tres átomos de estaño en las esquinas de un triángulo equilátero.

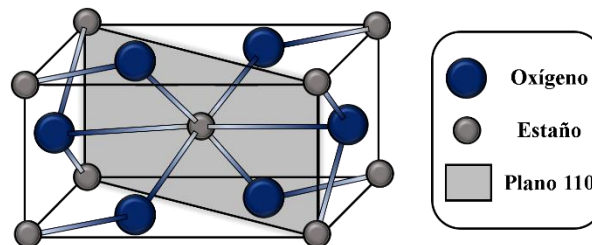


Figura 1.5.- Estructura cristalina del SnO₂.

El SnO₂ es un semiconductor tipo *n* que presenta una elevada transparencia en el rango visible del espectro electromagnético, además de una buena estabilidad química y mecánica. El SnO₂ estequiométrico es un material aislante con una E_g directa de 3.6 eV a 300 K, que es demasiado grande para permitir la excitación térmica de los electrones. La razón de la coexistencia de la conductividad eléctrica y la transparencia óptica está relacionada con la existencia de niveles donantes poco profundos cerca de la banda de conducción, formados por una gran concentración de vacancias de oxígeno. Para comprender el fenómeno de la conductividad-transparencia en el SnO₂, *Kılıc et al.* llevaron a cabo los cálculos de los primeros principios de las energías de formación y los niveles energéticos (donante, receptor) para diversos defectos intrínsecos, como la vacancia de oxígeno (V_O), estaño intersticial (Sn_i), la vacancia de estaño (V_{Sn}) y oxígeno intersticial (O_i) en diferentes estados de carga y bajo diferentes condiciones de potencial químico en SnO₂, con lo que demostraron que Sn_i y V_O dominan la estructura de defectos de SnO₂ debido a

la multivalencia del Sn, lo que explica la no estequiometría natural de este material. El hecho de que estos defectos produzcan niveles de donantes poco profundos explica la conducción tipo n en el SnO₂ sin dopar. Esto también explica por qué el SnO₂ puede tener una alta concentración de portadores con efectos menores en su transparencia [11].

Las propiedades de las películas delgadas pueden ser modificadas por diferentes factores como la naturaleza del sustrato, técnicas de depósito, depósitos posteriores o tratamientos térmicos, además para mejorar las propiedades optoelectrónicas de los materiales se ha empleado el dopaje. En la producción de semiconductores, el dopaje consiste en sustituir algunos átomos de un semiconductor puro o intrínseco por átomos de otros elementos, denominados impurezas. Dependiendo del tipo de impureza con el que se dope al semiconductor aparecen dos clases de semiconductores, n o p . A los semiconductores con dopajes ligeros y moderados se les conoce como extrínsecos. Un semiconductor altamente dopado, que actúa más como conductor que como semiconductor, es llamado degenerado.

Las propiedades del material dopado dependen del aditivo, la concentración y la técnica utilizada para preparar el material. El estado de oxidación, especialmente, de los elementos de dopaje tiene un efecto muy importante sobre las propiedades eléctricas y ópticas del material. La conductividad tipo p en el SnO₂ se logra comúnmente mediante la adición de elementos del grupo III-A con una valencia más baja que Sn⁴⁺, incluidos Al, In y Ga que actúan como dopantes aceptores. Estos elementos se incorporan en los sitios de Sn y producen un aceptor poco profundo, disminuyendo la conductividad intrínseca (tipo n) al aumentar la concentración de los huecos. La incorporación de impurezas del grupo V-A (N, P, As y Sb) sería otra estrategia para alcanzar el dopaje de tipo p en SnO₂. Estos elementos tienen un electrón de valencia menos que O y un electrón de valencia más que Sn y, por lo tanto, se supone que exhiben un comportamiento anfótero en SnO₂. Significa que funcionan como aceptores de la sustitución del sitio O (dopaje tipo p), pero también como donantes cuando se incorporan al sitio Sn (dopaje tipo n). Sin embargo, los cálculos de la estructura electrónica de los primeros principios demostraron que las impurezas del grupo V se incorporan preferentemente en los sitios de estaño (excepto N) y, por lo tanto, es más probable que se produzca dopaje de tipo n [12] [13] [14].

El proceso de dopaje es un enfoque ampliamente utilizado para ajustar las propiedades eléctricas de los materiales mediante la introducción de cargas hasta obtener semiconductores degenerados. Sin embargo, para un dopaje eficiente, el radio iónico del

dopante debe ser cercano o menor que el ion del huésped. El Mg^{2+} cuenta con un radio atómico de 0.67\AA que comparado con el radio del Sn^{4+} de 0.71\AA puede considerarse como un material óptimo para ser utilizado como dopante del SnO_2 , debido a que sus características son similares a las de los átomos de Sn, haciendo más fácil su incorporación dentro de la estructura, por tal motivo se ha realizado una amplia investigación científica buscando la forma de mejorar las propiedades del SnO_2 dopado con Mg (MTO).

1.2.2.- Propiedades y aplicaciones del MTO

La incorporación de átomos de Mg en la estructura de SnO_2 genera cambios en las propiedades de este material, debido a la diferencia en los valores de radio atómico. La estructura mantiene la fase cristalina casiterita, pero se modifica hasta tener un octaedro irregular. Las propiedades ópticas y eléctricas del MTO dependerán del tipo de incorporación de los átomos de Mg en la red cristalina, sustitucionales (Mg_{Sn}) o intersticiales (Mg_{in}), las cuales se presentan en la figura 1.6.

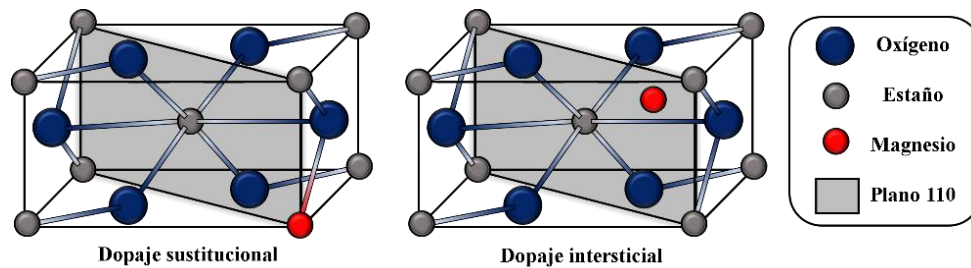


Figura 1.6.- Estructura cristalina del SnO_2 dopado con Mg.

La sustitución de estaño tetravalente (Sn^{4+}) por magnesio divalente (Mg^{2+}) puede crear un nivel de energía aceptor. La concentración de huecos aumenta junto con el aumento de la concentración de Mg, generando un semiconductor tipo p . Estos niveles energéticos generados cerca de la banda de valencia resultan en la disminución del valor de E_g alcanzando valores de hasta 2.92 eV [15]. Se observa que la conductividad eléctrica cambia de tipo p a n cuando se tiene la incorporación de átomos de Mg intersticiales. Estos átomos proveen al material de electrones, los cuales compensan las pérdidas generadas por los átomos sustitucionales de tal manera que logran eliminar los niveles energéticos aceptores, además generan un exceso de portadores, los cuales ocupan niveles energéticos dentro de la banda de conducción, que debido al efecto Burstein-Moss resulta en un incremento de la E_g , alcanzando valores de hasta 4.24 eV [16].

Debido a las mejoras en las propiedades que el dopaje con Mg le proporciona al SnO_2 , este material cobra gran importancia para su implementación como material

ferromagnético. Se considera que los agujeros $2p$ inducidos por el defecto catiónico (vacante de Sn) desempeñan un papel clave en el origen magnético en SnO_2 puro. El problema es que es poco probable que se formen vacancias de Sn en el SnO_2 debido a la alta energía de formación. La incorporación por sustitución también creará huecos en el estado O $2p$ debido a la valencia más baja que Sn^{4+} . Por lo tanto, se ha comprobado que elegir un dopante aceptor es un método adecuado para mejorar el ferromagnetismo a temperatura ambiente (RTFM), por lo tanto, el ferromagnetismo está relacionado con los huecos creados por los Mg que sustituyen a los Sn (Mg_{Sn}) en la red cristalina. Con más dopaje, los Mg intersticiales generados (Mg_i) suprimirán el RTFM al combinarse con los agujeros. Sin embargo, ya sea que el Mg_i también puede inducir al ferromagnetismo o no tener contribución en el sistema [17]. El SnO_2 se emplea en la detección de CO, CO_2 , H_2 , alcoholes, H_2O , NH_3 , O_2 y NO_x entre otros.

Los materiales utilizados actualmente pueden incrementar la sensibilidad de detección disminuyendo el tamaño de partícula, modificando la temperatura a la que se encuentre el detector o dopándose con elementos metálicos de manera que se generen vacancias, por lo tanto, el SnO_2 dopado con Mg puede ser utilizado como sensor de gases mejorando así la reacción entre el semiconductor y el ambiente gaseoso [18]. La aplicación como contacto en dispositivos fotovoltaicos es uno de los principales usos que se le da al SnO_2 debido a que es un óxido conductor transparente (TCO), por lo que combina una baja resistividad eléctrica con una alta transmitancia óptica. La incorporación de Mg brinda la oportunidad de modular el valor de E_g , un valor mayor evita pérdidas de energía por absorción, además de incrementar la cantidad de portadores, estas características proporcionan la oportunidad de utilizar este material como capa ventana dentro de estructuras de celdas solares.

1.2.3.- MTO como película delgada y capa ventana.

La posibilidad de modular las propiedades del MTO dependiendo de los requerimientos y aplicación, ha llevado a una amplia investigación teórica y experimental de este material. Se han utilizado diferentes técnicas físicas y químicas para obtener polvos o películas delgadas de las cuales se han obtenido diferentes resultados. *Demet Iskenderoglu et al.* y *Baozeng Zhou et al.* observaron la incorporación de átomos de Mg en la red cristalina del SnO_2 mediante el corrimiento de los picos característicos en las mediciones de DRX, además de cambios en los valores de los parámetros de red de las muestras puras y dopadas [15]. Además, reportaron una dependencia de los valores de E_g

con el tipo de incorporación de los átomos de Mg, sustitucionales o intersticiales, obteniendo una disminución para el primer tipo, de 4.0 a 3.9 eV, y un posterior incremento conforme se aumenta la cantidad de átomos intersticiales, cambiando de 3.9 a 4.05 eV [19]. *Haiying He et al.* y *Xia Li et al.* reportaron cambios en el tipo de portadores (n y p) con la incorporación de Mg en películas delgadas de MTO. Los espectros de transmitancia óptica de las películas mostraron una alta transparencia (superior al 83%) en la región visible, y un valor de E_g en el rango de 3.49 a 3.78 eV. Las mediciones de efecto Hall indican que las concentraciones de portadores son de alrededor de 10^{18} cm^{-3} y la movilidad varía de 2.3 a $10.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [20] [21].

Por otro lado, *P.S.Shajira et al.* estudiaron la naturaleza de banda óptica y emisión de fotoluminiscencia (PL) del SnO_2 , la cual se modifica debido a la incorporación de Mg en su red. Se observa una emisión combinada de azul y verde en SnO_2 dopado con Mg al 4% y la intensidad de la banda azul aumenta con respecto al aumento en la concentración de dopante de Mg, que se atribuye al aumento en la población de vacancias de oxígeno. La emisión de PL en la región azul y verde se debe al estado doblemente cargado de defectos intersticiales de oxígeno y estaño, respectivamente [22]. *Tariq.A.Al-Dhahir et al.* sintetizaron polvos de MTO mediante la técnica sol-gel, utilizando un dopaje de 5, 10 y 15%, en las cuales obtuvieron un valor de E_g en el rango de 3.37 a 3.73 eV. Sus imágenes AFM de nanopartículas de SnO_2 puras y dopadas revelaron formas semiesféricas, con una distribución de partículas uniforme, además, se observó que el tamaño de las partículas y la rugosidad se reduce con el aumento de las concentraciones de Mg [23]. *Benoy Skariah et al.* sometieron películas delgadas de MTO a procesos de envejecimiento con humedad, simulando un tiempo de 96 meses. El análisis XRD confirmó que la estructura casiterita no se ve afectada por el envejecimiento, además, se observó un delgado recubrimiento superficial de grupos hidroxilo durante el almacenamiento en atmósfera ambiente, lo que causa un aumento en la resistencia. Se propuso que el recocido de la película a la temperatura de depósito facilita volver al valor de respuesta inicial, con lo que demostraron la estabilidad de este material [24].

De igual manera este material ha sido incorporado en estructuras de celda solar como parte de la juntura encargada del efecto fotovoltaico, actuando como semiconductor tipo n . En 2016, *Liangbin Xiong et al.* investigaron el efecto del porcentaje de dopaje en las muestras de SnO_2 aplicando Mg en un rango de 2.5 a 20% mediante la técnica spin coating. Las mediciones eléctricas mostraron que el dopaje con Mg reduce drásticamente la

densidad de electrones libres y aumenta sustancialmente la movilidad de electrones del SnO₂. Para la celda solar con estructura FTO/Mg-SnO₂/MAPbI₃/Spiro/Au se utilizó un contenido óptimo de Mg de 7.5%, resultando en una película de SnO₂ dopada con Mg uniforme, compacta y con alta movilidad de electrones, logrando un porcentaje de conversión energética de 14.55%, casi 92.8% de mejora en comparación con SnO₂ sin dopar [25]. Para el 2017 Alan E. Delahoy et al. propusieron el MTO como capa ventana para una celda solar de CdTe. Mediante la técnica hollow cathode sputtering (HCS), se depositaron películas delgadas de MTO con E_g de 4.24 eV, uno de los mayores valores reportados para este material, y la aplicaron a la estructura vidrio/FTO/Mg-SnO₂/CdTe/contacto óhmico, con el que obtuvieron una energía de conversión de 10.74% [16]. En el 2018 Y. Takano et al. depositaron películas con diferentes razones Mg:Sn mediante la técnica spin coating, obteniendo un material amorfo con valor de E_g de 3.2 eV para la razón Mg:Sn igual a 50:50, el cual se utilizó en la estructura Pt/SnS/Mg-SnO₂/FTO, obteniendo una eficiencia de conversión de 2.1% [26]. El último reporte de MTO como material semiconductor se dio en el 2022, cuando Lan et al. utilizaron MTO depositado por Co-Sputtering en la estructura Vidrio/FTO/MTO/Perovskite/HTL/Ag obteniendo una eficiencia de 19.55% [27]. La tabla 1.1 muestra una comparación entre las estructuras, la técnica para la obtención del MTO y las eficiencias alcanzadas para cada celda fabricada con MTO.

Tabla 1.1.- Dispositivos fotovoltaicos conformados por MTO.

Estructura	Técnica de depósito de MTO	Eficiencia (%)	Ref.
Vidrio/FTO/Mg-SnO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro/Au	Spin coating	14.55	[25]
Vidrio/FTO/Mg-SnO ₂ /CdTe/contacto	Hollow Cathode Sputtering	10.74	[16]
Pt/SnS/MgSnO/FTO	Sol-gel	2.1	[26]
Vidrio/FTO/MTO/Perovskita/HTL/Ag	Co-Sputtering	19.55	[27]

Se han utilizado diversas técnicas físicas y químicas para depositar películas delgadas de MTO, como el Sputtering, CVD, Sol gel y Spray pyrolysis [24] [28] [29]. La técnica de Sputtering ha demostrado una mejor modulación de las propiedades del MTO, así como un mayor rango en la E_g. Además, la técnica de Sputtering permite un mejor control de los parámetros de depósito y una mayor repetibilidad del proceso.

CAPITULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

En este capítulo se describen los principios básicos de la técnica de depósito por pulverización catódica con radio frecuencia (RF-Sputtering) utilizada para la obtención de películas delgadas de MTO, así como las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las propiedades estructurales, químicas, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas obtenidas. Además, se describen las técnicas JV y EQE utilizadas para la caracterización de las celdas solares obtenidas a partir de los materiales estudiados en este trabajo.

2.1 Técnicas de depósito de las películas delgadas.

Las técnicas de depósito son procesos físicos y químicos que utilizan la interacción de diferentes materiales base con una atmósfera conformada por condiciones controladas (temperatura, presión, gases, etc.) para la condensación de partículas en un sustrato que en conjunto conforman a las películas delgadas.

2.1.1 RF-Sputtering

La técnica de Sputtering se basa en el bombardeo de distintas partículas energéticas que se encuentran en la atmósfera de depósito, como son los iones, sobre la superficie de un sólido llamado “blanco”. Como resultado de las colisiones, las partículas impactadas pertenecientes al blanco pueden obtener una cantidad suficiente de energía cinética para escapar como átomos, moléculas o cúmulos libres, para posteriormente formar una película delgada mediante su condensación sobre un sustrato. En la figura 2.1 se representa la interacción de iones de gas Argón con la superficie de un blanco, como resultado se genera la expulsión de átomos del material, además es posible que los iones incidentes ocupen los espacios de los átomos que se desprenden de la superficie, pasando a formar parte de esta.

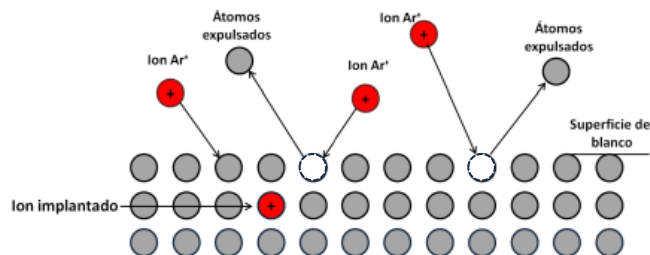


Figura 2.1.- Esquema representativo del proceso físico de Sputtering.

Para poner en operación la técnica de Sputtering, se requiere de una cámara de vacío, dentro de la cual se colocan dos electrodos metálicos y un gas que forma la atmosfera de depósito y es por lo general inerte. Con estos elementos es posible producir un plasma mediante una descarga generada por una diferencia de potencial que se aplica entre los electrodos y la interacción con el gas. Los electrones que se encuentran cerca del cátodo (electrodo polarizado negativamente) son acelerados hacia el ánodo (electrodo polarizado positivamente) debido a fuerzas electrostáticas, durante el trayecto estos electrones tomarán suficiente energía para colisionar y poder ionizar los átomos del gas, produciendo un ion y un electrón secundario. Debido a la diferencia de cargas, el ion será acelerado hacia el cátodo y el electrón secundario hacia al ánodo produciendo una nueva ionización.

Dependiendo de las características del blanco, es decir, el material que se desea depositar en el sustrato, se tienen diferentes variantes en esta técnica. El DC-Sputtering se considera la variación más común. Este consiste en la colocación de dos electrodos polarizados (ánodo y cátodo) en el interior de una cámara de vacío acoplados una fuente de alto voltaje que da origen a una descarga tipo diodo de corriente directa DC. El material que se desea depositar (blanco) se sitúa sobre el cátodo y el sustrato se acopla sobre el ánodo, ambos separados una cierta distancia

Los iones que se dirigen hacia el cátodo colisionan con el blanco con alta energía cinética provocando el desprendimiento de los átomos, los cuales no siguen una dirección en específico, de esta manera algunos átomos logran alcanzar el sustrato dando lugar al depósito de la película.

En el DC-Sputtering no es posible hacer depósitos de materiales aislantes, debido a que los iones del gas inerte se acumulan en la superficie del blanco, lo cual neutraliza el potencial aplicado al electrodo, impidiendo que una mayor cantidad de iones sean atraídos para continuar con la erosión. Para evitar esta problemática se hace uso del RF-Sputtering, donde se intercambia la fuente de corriente directa por una fuente de voltaje de radio frecuencia con corriente alterna. En la figura 2.2 puede observarse un sistema general del RF-Sputtering el cual hace uso de una frecuencia de 13.56 MHz, generando un plasma a partir de una atmósfera de gas argón en interacción con el blanco.

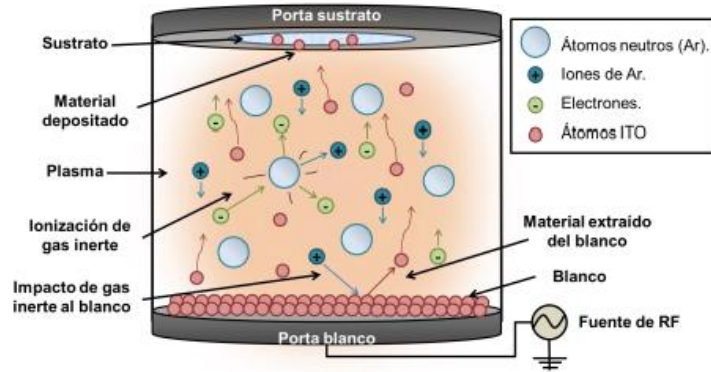


Figura 2.2.- Esquema representativo del proceso de obtención de una película delgada mediante un sistema de RF-Sputtering.

La aplicación de la señal de radiofrecuencia permite descargar la superficie del blanco y posteriormente continuar con la erosión en cada ciclo de RF. La técnica de magnetrón Sputtering es complementaria a los dos casos anteriormente descritos, esta variación consiste en la integración de imanes, los cuales se encuentran ubicados por debajo del cátodo. El campo magnético generado se concentra en la parte superior del blanco como se presenta en la figura 2.3. Durante la generación del plasma para los depósitos, los imanes producen una fuerza sobre los electrones que en ella se encuentran, manteniéndolos sobre una trayectoria helicoidal cerca del blanco y siguiendo las líneas de campo, lo que ocasiona el aumento de la razón de ionización de los átomos del gas inerte [30].

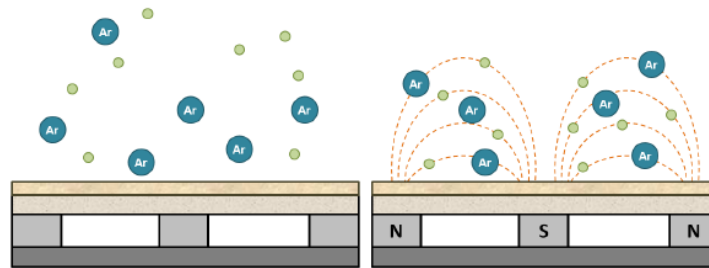


Figura 2.3.- a) Sistema sin magnetrón, los electrones y átomos se encuentran dispersos, b) Sistema con magnetrón, los electrones se encuentran sobre las líneas de campo.

Debido a que los electrones se mantienen fluyendo en relación con el campo magnético, pocos llegan hasta la superficie del sustrato, lo que resulta en menos colisiones hacia este, reduciendo su calentamiento. Por lo tanto, el magnetrón Sputtering ayuda en la ionización, aumentando la cantidad de átomos extraídos, lo que incrementa la razón de depósito de la película delgada.

2.2 Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización son métodos o procesos utilizados para estudiar las propiedades estructurales, químicas, morfológicas, ópticas o eléctricas de los materiales. Estas se llevan a cabo mediante la interacción del material con una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc.) que depende propiamente de la técnica y de la información que se desea obtener.

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es utilizada para el análisis de la estructura y composición de los materiales sólidos cristalinos o semicristalinos. Los rayos X son una radiación electromagnética con longitud de onda que oscila entre 0.5 y 2.5 Å y son generados mediante la incidencia de electrones de alta energía en un material. La interacción de los electrones incidentes con los electrones que se encuentran unidos a los átomos genera una transferencia de energía. Cuando la energía transmitida es mayor que la energía de enlace, el electrón podrá romper su ligadura para ser liberado del átomo, la vacancia dejada será ocupada por un electrón que se encuentra en un nivel energético mayor, por lo cual este segundo electrón liberará su energía excedente en forma de radiación, que es conocida como rayos X característicos.

La difracción está definida como un fenómeno de dispersión de rayos X, en el que se involucran un gran número de átomos ordenados en planos (hkl) paralelos y sucesivos. Debido a que los átomos están colocados periódicamente en la red, los rayos X dispersados comparten una relación de fase, por lo que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva entre estos, dejando un pequeño porcentaje que produce una interferencia constructiva y forman los rayos X difractados. W. L. Bragg diseñó un modelo simple en dos dimensiones presentado en la figura 2.4, donde se hace incidir un haz de rayos X a un ángulo θ sobre una red ordenada de átomos, los cuales, forman planos paralelos separados por una distancia d . Lo que resulta en la difracción de un haz de rayos X a partir de la suma de las interferencias constructivas provenientes de cada átomo de la red.

Las condiciones necesarias para que exista difracción de rayos X en un arreglo periódico de átomos están dadas por la ecuación 2.1 conocida como la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (2.1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d corresponde a la distancia entre los planos cristalinos y θ el ángulo de incidencia del haz de rayos X. La presencia de interacciones constructivas se presentará cuando la diferencia de trayectorias de los rayos X difractados por el material sea un múltiplo n entero de la longitud de onda, esta expresión presenta las condiciones ideales sobre los parámetros necesarios para obtener las interacciones constructivas, este fenómeno puede ser utilizado para determinar las distancias entre los planos cristalinos y representa la base de la cristalografía de rayos X para el estudio de sólidos cristalinos.

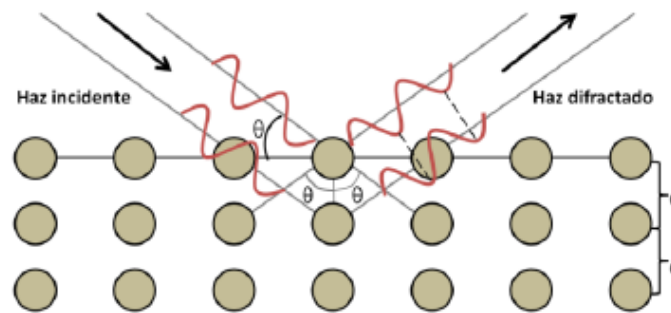


Figura 2.4.- Modelo representativo de la difracción de rayos X.

A partir de la Ley de Bragg se determina que la difracción solamente puede presentarse cuando la longitud de onda de los rayos X incidentes es del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros de dispersión, debido a que la expresión $\text{Sen } \theta$ es siempre menor o igual a uno.

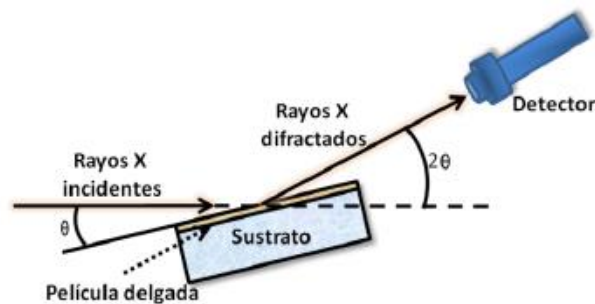


Figura 2.5.- Componentes del equipo utilizado para la técnica de caracterización DRX.

La figura 2.5 representa el equipo general que se utiliza para la difracción de rayos X, en donde el haz inicial forma un ángulo θ con la muestra, la intensidad del haz de rayos X difractado es medida por un detector en función de 2θ , este ángulo es el formado entre el haz incidente y el haz difractado, de esta manera los resultados se muestran en un gráfica

llamada espectro de difracción donde se representan los valores de las intensidades obtenidas para cada uno de los ángulos 2θ .

Para la difracción de un haz de rayos X, existen dos modos de operación:

a) Bragg- Brentano (figura 2.6a): Utiliza una geometría de haz focalizado, generando un barrido simétrico $\theta/2\theta$ formado por la superficie de la muestra y el haz incidente, y el ángulo formado por el haz primario y el haz difractado, lo cual optimiza la convergencia del haz en el detector y así tener mejor resolución. Para efectuar la medición se mantiene el tubo de rayos X fijo mientras la muestra y el brazo del detector se desplazan en forma acoplada, cuando la muestra se desplaza un ángulo θ el brazo del detector se mueve el doble, 2θ . Este modo de operación es utilizado generalmente en polvos, debido a que la profundidad alcanzada por el haz es de decenas de micrómetros lo que provocaría la aparición de picos característicos de los sustratos utilizados en muestras con poco espesor.

b) Haz rasante (figura 2.6b): Realiza un barrido asimétrico, con ángulo de incidencia (α) fijo (típicamente $1-5^\circ$) y 2θ variable. Se mantiene el tubo de rayos X fijo y la muestra se inclina ligeramente en un ángulo α definido, mientras el brazo del detector se mueve a un ángulo 2θ . Este método es recomendado para materiales depositados sobre sustratos, como película delgada, debido a que los rayos X recorren un camino largo sobre la muestra y las señales provenientes del sustrato se atenúan por la absorción durante dicho camino, además el uso de un ángulo pequeño ($0.1 < \alpha < 3^\circ$) permite mejorar la razón señal/ruido comparado con la configuración Bragg-Brentano.

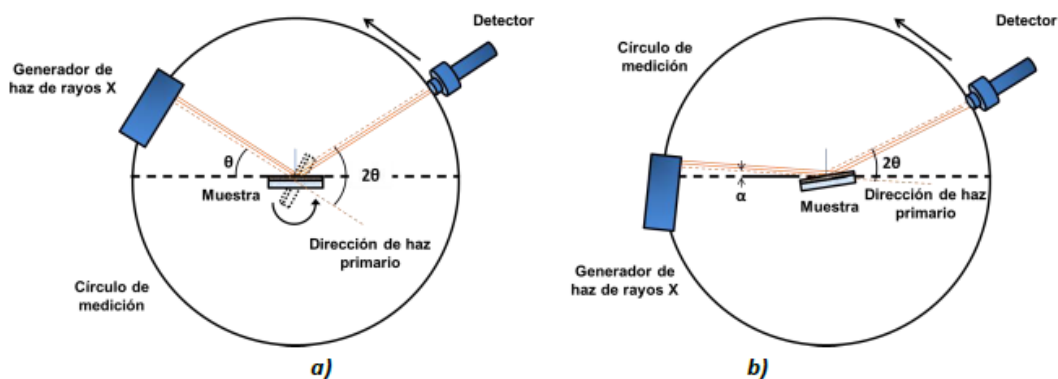


Figura 2.6.- Geometría de equipo de difracción de rayos X en modo a) Bragg- Brentano y b) haz rasante.

2.2.2 Espectroscopia de Fotoelectrones (XPS).

La espectroscopia de fotoelectrones producidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), igualmente conocida como espectroscopia de electrones para análisis químico

(ESCA, por sus siglas en inglés), es una técnica que utiliza los rayos X para conocer las energías de ligadura de los electrones y determinar la composición química de una muestra.

En esta técnica, la interacción de los rayos X con los átomos de un material se da a través del efecto fotoeléctrico, representado en la figura 2.7, en el que se genera la completa transmisión de la energía del fotón de rayos X hacia uno de los electrones, el cual es emitido hacia la superficie del material con una energía cinética E_K dada por la siguiente ecuación:

$$E_K = h\nu - E_g \quad (2.2)$$

donde $h\nu$ representa la energía de los fotones de rayos X incidentes y E_g la energía de enlace del electrón al átomo (parámetro que identifica al electrón en forma específica en términos del elemento químico y nivel atómico).

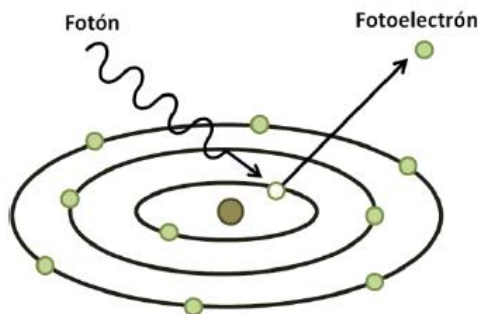


Figura 2.7.- Esquema del efecto fotoeléctrico.

El principio de esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X monoenergético, típicamente de Mg o Al con energías de 1,253.6 eV y 1,486.6 eV, respectivamente sobre la muestra, y realizar el análisis de la energía cinética (E_K) de los fotoelectrones emitidos que son recolectados a través de un detector [31]. Utilizando la energía cinética del fotoelectrón expulsado del material y la energía de la radiación que se hizo incidir en la muestra, es posible calcular la energía de enlace E_B . Ya que E_B tiene un valor característico para cada elemento químico, es posible conocer la composición elemental de un material identificando las energías de enlace obtenidas. En un experimento de XPS, se obtiene un espectro donde se grafica el número de fotoelectrones recibidos por el detector como función de E_B . La gráfica muestra diferentes curvas que corresponden a cada uno de los elementos detectados en la composición de la muestra, para determinar el porcentaje atómico que cada elemento químico ocupa en la muestra se aplica la ecuación:

$$C_i = \frac{A_i/I_i}{\sum_j A_j/I_j} \quad (2.3)$$

donde C representa el porcentaje atómico de un elemento en la muestra, A es el área bajo la curva, I el factor de sensibilidad, i hace referencia al elemento estudiado y j representa a cada uno de los elementos presentes en la muestra.

2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para analizar la morfología de un material, debido a que proporciona imágenes a gran escala en las que es posible observar a detalle su superficie. Se basa en la interacción de un haz de electrones con la superficie de los materiales, teniendo como resultado diferentes señales que se encuentran representadas en la figura 2.8, y que dependiendo de sus características son utilizadas para un análisis específico del material.

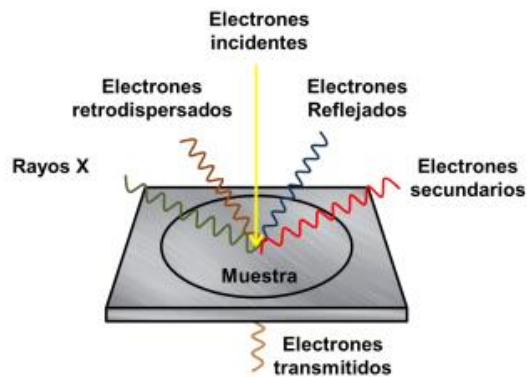


Figura 2.8.- Interacciones de un haz de electrones sobre una muestra.

El haz de electrones incidente puede interactuar con el núcleo o con los electrones de los átomos del material en estudio. Los electrones incidentes, pueden originar la expulsión de los electrones que se encuentran en las capas externas de los átomos, produciendo electrones secundarios. Debido a la baja energía con la que cuentan estos electrones secundarios (menor a 50 eV), solamente los que se encuentren próximos a la superficie podrán abandonar el material, por lo que son utilizados para el análisis de la morfología de la superficie [32]. Por otro lado, al interactuar con el núcleo parte de los electrones son retrodispersados. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados, por tal motivo estos electrones son utilizados para determinar la composición química del material estudiado.

En el sistema SEM, presentado de forma esquemática en la figura 2.9, se genera un haz de electrones mediante un filamento, el cual fluye por una columna en la que se ha

hecho vacío; esta contiene una serie de lentes electromagnéticas que son empleadas para generar una disminución en el diámetro del haz de electrones hasta lograr una concentración máxima en la salida y así hacer contacto en puntos específicos con el material en estudio. El haz se desplaza por toda la superficie del material mediante un sistema de bobinas situadas al final del tubo por donde fluyen los electrones [33].

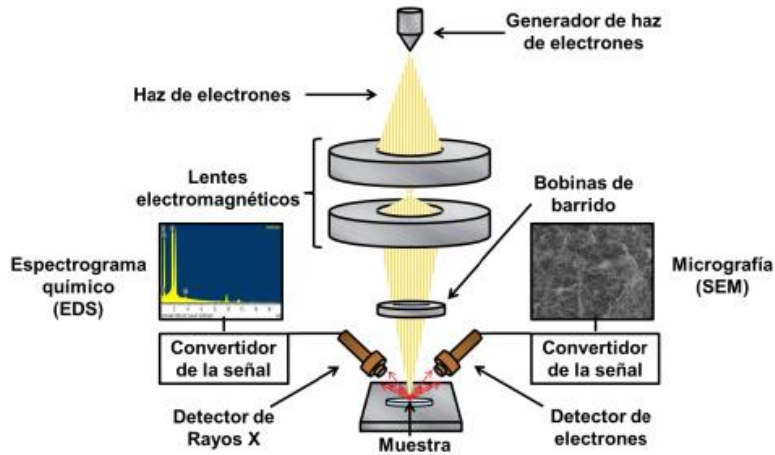


Figura 2.9.- Esquema representativo del funcionamiento de un equipo de SEM.

Como resultado de analizar los electrones secundarios se obtendrá la morfología del material presentada como una imagen en escala de grises formada por diferentes contrastes, debido a que la cantidad de electrones secundarios que se generan depende de la topografía del material y del ángulo de incidencia del haz de electrones, por lo que la cantidad recibida por un detector será diferente para cada punto de la superficie del material. Por otro lado, al analizar los electrones retrodispersados se obtendrá un espectro que representa las intensidades de cada uno de los elementos presentes en el material analizado.

2.2.4 Espectrofotometría UV-VIS.

Para conocer el comportamiento de la luz al interactuar con los materiales la espectrofotometría UV-VIS utiliza longitudes de onda correspondientes al rango ultravioleta y visible (190-900nm). Diferentes fenómenos ópticos se llevan a cabo de acuerdo con las características del material y la energía que posean los fotones del haz incidente, entre las cuales se puede mencionar la transmisión, reflexión y absorción, tal como se esquematiza en la figura 2.10.

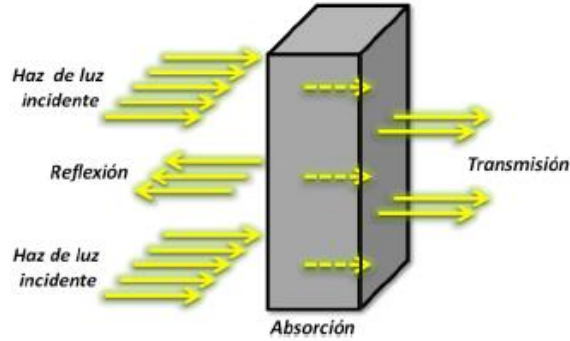


Figura 2.10.- Efectos de la interacción de un haz de luz con un material.

La reflectancia óptica es el porcentaje de luz que al interactuar con una superficie entre dos medios cambiantes es reflejado, es decir, retrocederá en dirección del medio de partida. La forma en que la luz se propaga a través del medio se encuentra descrita por el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k), donde la constante n representa la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de propagación en el material, mientras que k es una medida de como la luz es absorbida por el material.

La relación entre la reflectancia con el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) está dado por la ecuación 2.4:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2.4)$$

Por otra parte, la transmitancia óptica se define como el porcentaje del haz de luz inicial que logra atravesar el espesor del material con el que interacciona, para determinar el valor de la transmitancia óptica se parte de la ecuación:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.5)$$

donde I representa la intensidad de luz que atraviesa el material e I_0 la intensidad del haz inicial.

La fracción del haz de luz que no fue transmitida ni reflejada será absorbida por el material. La absorción de la luz proporciona la energía necesaria a los electrones que se encuentran en la banda de valencia para poder alcanzar la banda de conducción, por lo que el valor de E_g determina la cantidad del haz de luz que es absorbida, la absorción será nula para fotones con una energía ($h\nu$) menor a la E_g , y diferente de cero para fotones con energía igual o mayor a este.

De acuerdo con las características de los materiales es posible que estos cuenten con una transición directa o indirecta de la banda de valencia a la banda de conducción, lo que influye en la absorción que se tendrá. Se presenta una transición directa cuando el punto máximo de la banda de valencia coincide con el punto mínimo de la banda de conducción para un mismo valor del vector de onda k , en el caso donde estos puntos se encuentren desplazados uno del otro se tendrá una transición indirecta. El MTO presenta una transición directa, por lo que es un material con una E_g directa.

La reflectancia óptica se obtiene mediante la incidencia de un haz de luz en forma perpendicular sobre una muestra, la parte del haz que es reflejada por la superficie es registrada por un detector que se encuentra cercano al generador del haz inicial. Para realizar la medición, se calibra el equipo haciendo uso de un material altamente reflejante (como una oblea de silicio pulida), al cual se le hace incidir un haz de luz y la señal generada por la luz reflejada es registrada mediante un sensor. Para medir la reflectancia de una muestra se hace incidir sobre esta el mismo haz de luz y la señal generada en el sensor por la luz reflejada es comparada con la señal producida durante la calibración, determinando así la reflectancia de la muestra. Los datos se presentan en un gráfico con el espectro de reflectancia en función de la longitud de onda.

En el análisis de la transmitancia y absorbancia se hace uso del equipo presentado en la figura 2.11, el cual está conformado por una lámpara, un monocromador y un detector.

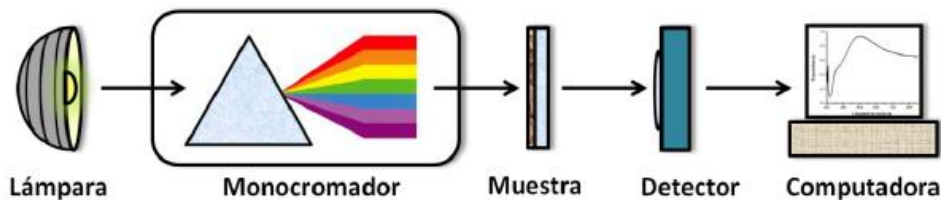


Figura 2.11.- Componentes de un espectrofotómetro.

La lámpara genera un haz de luz con energía que se encuentra dentro del rango ultravioleta-visible, este se hace pasar a través del monocromador, de esta manera es posible analizar la transmitancia que se obtiene para cada una de las longitudes de onda, el haz seleccionado incide perpendicularmente en la muestra, el detector registra la cantidad de luz que logra atravesar la muestra y en la computadora se hace el análisis de los datos. Para obtener el valor de transmitancia primero se realiza la medición a un material que servirá de referencia y seguidamente se mide el mismo material junto con la muestra, como resultado se presenta un gráfico donde se observa el espectro de transmitancia en función de la longitud de onda.

Este valor de transmitancia óptica representado en la ecuación 2.6 está relacionado con el coeficiente de absorción mediante la ecuación de Beer-Lambert:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (2.6)$$

Cuando se aplica la ecuación anterior a películas delgadas, d es el espesor de la película y α el coeficiente de absorción. Debido a que existe una dependencia del coeficiente de absorción con la E_g , para transiciones directas se presenta la expresión:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

donde A representa una constante que depende del material, $h\nu$ es la energía del fotón incidente y E_g la banda de energías prohibidas. Con esto es posible graficar la relación que se mantiene entre $(\alpha h\nu)^2$ y $h\nu$ obteniendo el comportamiento del coeficiente de absorción con el cambio de la energía. Cuando se presenta que el coeficiente de absorción es igual a cero, es decir, el lado izquierdo de la ecuación 2.7 es igual a cero se tiene que $E_g = h\nu$, lo que resulta en que el valor de la E_g es igual a la energía del fotón incidente.

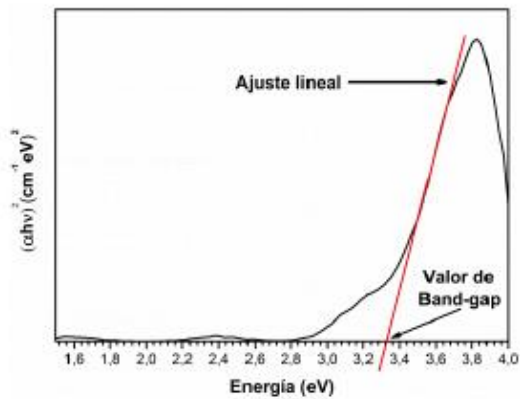


Figura 2.12.- Espectro de absorción de un material con E_g directa.

Los materiales nunca presentarán una absorción igual a cero por lo que las mediciones en la práctica proporcionaran una gráfica a la que será necesario hacer un ajuste lineal como el que se presenta en la figura 2.12 que permita obtener el valor de la E_g .

2.2.5.- Microscopia de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para caracterización morfológica, que en los últimos años se ha convertido en una herramienta importante para investigar la naturaleza de las superficies. El AFM se puede utilizar para adquirir información fundamental tanto sobre las interacciones partícula-

partícula como sobre partícula-superficie. Además, puede usarse para investigar la heterogeneidad de la superficie, debido a que la naturaleza de las superficies afecta el rendimiento de muchos materiales al intervenir en la adhesión entre partículas o con otras superficies. Cada uno de estos factores puede contribuir significativamente a la comprensión del rendimiento del producto o proceso medido.

El AFM utiliza un microscopio de gran aumento que fue desarrollado por Binnig, Quate y Gerber en 1986. El AFM (*Figura 2.13*) se encuentra conformado por una sonda afilada en forma de trampolín o en forma de V compuesta de silicio, la cual se encuentra en la punta de un cantiléver. Un escáner piezoeléctrico mueve la muestra con desplazamientos nanométricos mediante un voltaje aplicado. El escáner piezoeléctrico es capaz de realizar movimientos tridimensionales con respecto a la punta de la sonda. Para crear una imagen, la punta de la sonda se acerca a la superficie o entra en contacto con ella dependiendo del modo de operación. El sistema piezoeléctrico se emplea para escanear la sonda sobre la muestra en forma de tramo.

Las fuerzas entre la sonda y la muestra, causadas por la topografía de esta última o por la naturaleza de las fuerzas entre ellas, dan como resultado una desviación en el cantiléver. Para cuantificar esta desviación se utiliza un detector de fotodiodos, el cual mide la luz reflejada proveniente de un haz que se hace incidir en la superficie del cantiléver, la desviación de la punta puede registrarse y convertirse a una altura, lo cual es utilizado para construir línea por línea una imagen representativa de las características topográficas de la superficie del material. El dispositivo mide tamaños verticales y laterales en las muestras, la dimensión vertical de la entidad se aproxima a la altura real; sin embargo, las dimensiones laterales son en realidad una convolución de la dimensión de la característica con el diámetro de la punta.

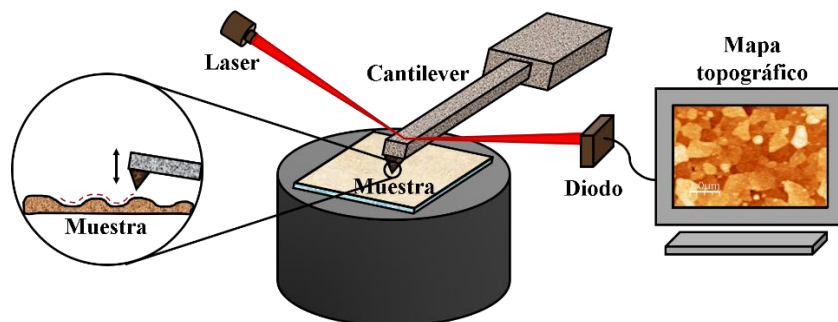


Figura 2.13.- Esquema representativo de un sistema de AFM.

Se utilizan dos modos de operación:

- Modo de contacto (modo repulsivo): la sonda se mantiene unos nanómetros por encima de la muestra. Debido al contacto directo, la muestra y la punta interactúan en este modo a través de una fuerza repulsiva
- Modo sin contacto (modo atractivo): la sonda se mantiene a unas pocas decenas de nanómetros por encima de la muestra y se ajusta para que vibre por encima de su frecuencia natural. En este modo, la punta y la muestra interactúan a través de una fuerza molecular atractiva. Este modo es muy adecuado para estudiar muestras biológicas y algunas muestras poliméricas. Sin embargo, este modo proporciona una resolución lateral más pobre que el modo de contacto.

AFM es una forma de microscopía de alta resolución que se puede utilizar para investigar la naturaleza de las superficies. Es capaz de producir imágenes a una resolución mucho más alta que la microscopía óptica y, a veces, puede lograr una resolución atómica. El AFM tiene varias ventajas sobre la microscopía electrónica. Una es que proporciona un verdadero perfil de superficie 3D. Además, la preparación y medición de la muestra es mucho más simple para AFM que para microscopía electrónica, debido a que las muestras vistas por un AFM no requieren ningún tratamiento especial que pueda destruir la muestra y evitar su reutilización, además un microscopio electrónico necesita un entorno de vacío para un funcionamiento adecuado. Por otro lado, AFM se puede utilizar en un entorno ambiental o incluso para caracterizar líquidos.

2.2.6.- Método de Van der Pauw y Efecto Hall

La técnica de Van der Pauw principalmente utilizada para la medición de la resistividad eléctrica y efecto Hall fue explicada por primera vez en el año 1958 por Leo J. van der Pauw [34] [35]. La importancia de esta técnica es la capacidad de realizar mediciones en muestras con prácticamente cualquier tipo de geometría, únicamente cumpliendo con las siguientes especificaciones:

- Los contactos utilizados para la medición deben colocarse lo más cercano al borde de la muestra, como se observa en la figura 2.14, además cada contacto debe ser de al menos un orden de magnitud menor que el área total de la muestra.
- La muestra debe tener un espesor uniforme (homogéneo e isotrópico) y su superficie debe estar conectada continuamente, es decir, la muestra no debe contar con huecos.

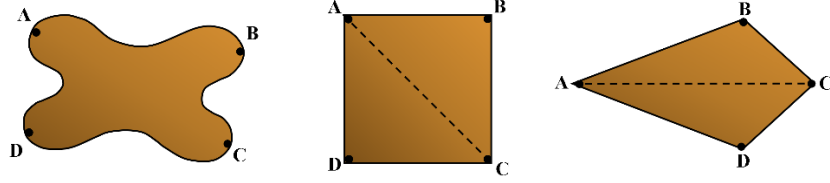


Figura 2.14.- Muestras con diferentes tipos de geometrías.

Para realizar las mediciones se hace fluir una corriente en la muestra a través de dos contactos consecutivos, por ejemplo I_{AB} , I_{BC} , I_{CD} o I_{DA} , y se mide el voltaje que este genera entre los contactos sobrantes V_{CD} , V_{DA} , V_{AB} o V_{BC} , respectivamente. Sustituyendo los valores obtenidos en la ley de ohm se obtiene un valor de resistencia $R_{AB,CD}$:

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (2.8)$$

Van der Pauw describió que para obtener el valor de resistividad en muestras con geometría arbitrarias era necesario medir la resistencia de dos regiones diferentes y consecutivas, una vertical y una horizontal, por ejemplo $R_{AB,CD}$ y $R_{BC,DA}$, respectivamente. Por lo tanto, la resistividad laminar para estas muestras estará dada por:

$$\exp\left(-\frac{\pi t}{\rho} R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{\pi t}{\rho} R_{BC,DA}\right) = 1 \quad (2.9)$$

Para el caso de muestras que cuenten con una línea de simetría, tal sea el caso de la figura *b* y *c* se presenta el teorema de reciprocidad, el cual describe la igualdad entre las resistencias verticales y horizontales consecutivas:

$$R_{AB,CD} = R_{BC,DA} \quad (2.10)$$

Por lo tanto, las muestras que cuenten con una línea de simetría requieren únicamente una medición de resistencia, la cual es utilizada para obtener su valor de resistividad laminar mediante:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} R_{AB,CD} \quad (2.11)$$

Mediante la técnica de Van de Pauw es posible realizar la medición del efecto Hall, el cual toma gran importancia para la caracterización del material semiconductor, debido a que a partir del voltaje Hall, es posible obtener el tipo de conductividad del material (*n* o *p*), la densidad de portadores y su movilidad. Para la obtención de este voltaje, se hace fluir una corriente a través de la muestra mientras esta se encuentra en presencia de un campo

magnético externo y perpendicular a dicha corriente, por lo cual los portadores de carga son influenciados por la fuerza magnética (fuerza de Lorentz), teniendo una desviación perpendicular a sus trayectorias y reagrupándose en los extremos de la muestra. La acumulación de carga hacia los lados del material resulta en una variación de potencial, lo que genera un campo eléctrico conocido como campo Hall que se encuentra perpendicular al campo magnético y al flujo inicial de los portadores, el voltaje generado por este fenómeno es conocido como voltaje Hall. Es necesario hacer dos mediciones de voltaje, uno con un campo magnético en la dirección z positiva (V_P) y uno con ella en la dirección z negativa (V_N), quedando el voltaje de Hall como:

$$V_H = \frac{V_P - V_N}{2} \quad (2.12)$$

El signo de V_H determinará el tipo de portadores mayoritarios con el que cuenta el material, un signo positivo indicará un material tipo p , y uno negativo un material tipo n . A partir de este resultado es posible calcular la densidad de portadores y su movilidad:

$$n = \frac{IB}{qt|V_H|} \quad y \quad \mu = \frac{\sigma|V_H|t}{IB} \quad (2.13)$$

donde n es la densidad de portadores, μ la movilidad, I la corriente, B el campo magnético, V_H el voltaje Hall, t el espesor de la muestra, q la carga eléctrica de la partícula y σ la conductividad eléctrica, la cual se puede calcular midiendo la resistividad del material.

2.3 Técnicas de caracterización de las celdas solares

Las técnicas utilizadas para caracterizar celdas solares proporcionan los parámetros de funcionamiento de los dispositivos, mediante estos procesos es posible determinar la corriente, el voltaje y la eficiencia de conversión, además estas técnicas proporcionan información sobre las condiciones que limitan el buen funcionamiento de los dispositivos, volviéndose indispensables al momento de trabajar con celdas solares.

2.3.1 Curva I-V.

La curva I - V es un método utilizado para determinar las propiedades de fotogeneración o eficiencia de conversión de la energía solar a eléctrica de una celda solar. La unión p - n que conforma el dispositivo puede ser considerada como un diodo de gran área, donde puede encontrarse un fuerte campo eléctrico interno generado como resultado del intercambio electrón-hueco aun en ausencia de radiación.

La figura 2.15a muestra las curvas I-V representando los valores de voltaje y corriente medidos experimentalmente de una celda solar en oscuridad e iluminación. Variando la resistencia externa desde cero a infinito, se pueden medir diversos valores de pares (I-V), que interpolándolos forman estas curvas características, la figura 2.15b muestra la curva I-V característica para una celda solar iluminada, graficada en el primer cuadrante. Cuando la celda solar se encuentra en circuito abierto se produce una acumulación de electrones y huecos en ambos lados de la unión, generando un voltaje de circuito abierto (V_{OC}), es decir, el V_{OC} es el voltaje que se mide en la celda solar cuando no pasa corriente por esta:

$$V = V_{OC} \text{ cuando } I = 0 \text{ y } R = \infty \quad (2.14)$$

La corriente de corto circuito (I_{SC}) ocurre cuando la impedancia es aproximadamente cero (corto circuito) y se calcula cuando el voltaje en la celda solar es cero.

$$I = I_{SC} \text{ cuando } V = 0 \text{ y } R = 0 \quad (2.15)$$

Cuando la celda solar es iluminada la curva I-V muestra una región en la cual se tiene la generación de potencia eléctrica, la potencia máxima que es capaz de producir se calcula teóricamente utilizando los valores de V_{OC} e I_{SC} :

$$P_T = V_{OC} * I_{SC} \quad (2.16)$$

La máxima potencia real (P_{max}) que la celda solar puede generar, se obtiene multiplicando el V_{max} (un punto entre 0 y V_{OC}) y su correspondiente I_{max} (un punto entre 0 e I_{SC}), tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$P_{max} = V_{max} * I_{max} \quad (2.17)$$

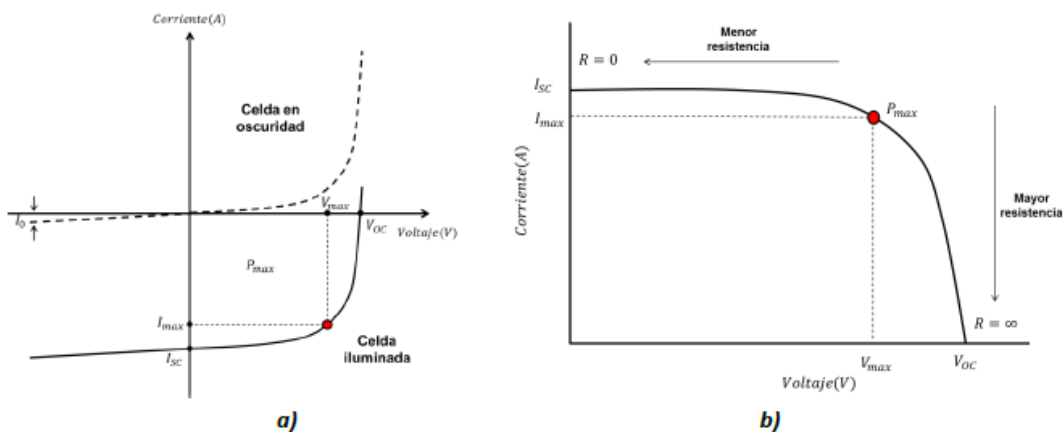


Figura 2.15.- a) Curva I-V correspondiente a una celda solar medida en la oscuridad y en iluminación y b) Curva I-V de celda solar en iluminación graficada en el primer cuadrante.

Otro de los parámetros que puede obtenerse de la curva I - V es el factor de forma (FF), el cual representa el porcentaje de potencia que puede ser proporcionada por una celda solar en comparación con la potencia máxima teórica (P_T), siendo un valor de 100% el que corresponderá a un hipotético perfil cuadrado. Nos da una idea de la calidad del dispositivo fotovoltaico, por lo que se tiene una mejor celda solar cuánto más alto sea su factor de forma.

$$FF = \frac{P_{max}}{P_T} \times 100 = \frac{V_{max} * I_{max}}{V_{OC} * I_{SC}} \quad (2.18)$$

La calidad de una celda solar está dada por su eficiencia de conversión (η), la cual indica el porcentaje de la energía solar que llega a la celda y que esta es capaz de convertir en electricidad, por lo tanto, este valor se obtiene de la relación entre la potencia máxima de la celda solar (P_{max}) y la potencia de la luz incidente P_{in} .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100 \quad (2.19)$$

Asumiendo como medida estándar para P_{in} en relación con el área de incidencia (A) un valor de un sol o 100 mW/cm^2 , se tiene que la eficiencia de conversión está dada por:

$$\eta = \frac{P_{max}}{A} \quad (2.20)$$

La figura 2.16 ejemplifica la estructura de una celda solar representada como un circuito eléctrico, contiene a la corriente fotogenerada (I_L) que se produce cuando la celda es colocada en iluminación, así como las resistencias que actúan en esta, la resistencia en serie (R_s) se asocia con la resistencia de contacto entre los diferentes materiales, al igual que con la resistencia superficial, mientras que la resistencia de shunt (R_{sh}) se asocia con los defectos que permiten la recombinación de los portadores de carga.

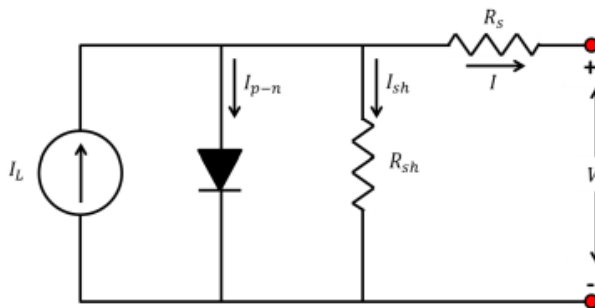


Figura 2.16.- Circuito eléctrico equivalente a una celda solar.

Analizando el circuito eléctrico para una celda solar en oscuridad, donde $I_L = 0$, se tiene que la corriente total del circuito está dada por:

$$I = I_{pn} + I_{sh} \quad (2.21)$$

donde I_{pn} representa la corriente que fluye a través de la unión $p-n$ e I_{sh} la corriente que fluye a través de R_{sh} . I_{pn} se obtiene de la relación corriente-voltaje de la juntura $p-n$, la cual está dada por la ecuación correspondiente al diodo, mientras que I_{sh} puede relacionarse con el voltaje de la juntura (V_{pn}) a través de la igualdad $V_{pn} = V_{sh}$.

$$I_{pn} = I_0 \left(e^{\left(\frac{V_{pn}}{nkT} \right)} - 1 \right) \quad e \quad I_{sh} = \frac{V_{pn}}{R_{sh}} \quad (2.22)$$

donde I_0 es la corriente inversa de saturación del diodo, n su coeficiente de idealidad, k la constante de Boltzmann y T la temperatura en Kelvin. Relacionando V_{pn} con V e I se obtiene la ecuación que relaciona el voltaje y la corriente total del circuito:

$$I = I_0 \left(e^{\left(\frac{V_{pn}}{nkT} \right)} - 1 \right) + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} \quad (2.23)$$

Para una celda solar medida en iluminación se tiene una corriente fotogenerada que fluye en sentido contrario a la corriente proporcionada para la medición de los parámetros, por lo tanto:

$$I = I_0 \left(e^{\left(\frac{V+IR_s}{nkT} \right)} - 1 \right) + \frac{V-IR_s}{R_{sh}} - I_L \quad (2.24)$$

La densidad de corriente (J) se define como la intensidad de corriente (I) dividida entre el área transversal del objeto medido, por lo tanto, la ecuación puede expresarse como:

$$J = J_0 \left(e^{\left(\frac{V+JR_s}{nkT} \right)} - 1 \right) + \frac{V - JR_s}{R_{sh}} - J_L \quad (2.25)$$

donde J es la densidad de corriente total correspondiente al sistema, J_0 corresponde a la saturación del diodo y J_L a la densidad de corriente fotogenerada.

2.3.2 Eficiencia cuántica.

La eficiencia cuántica (QE) proporciona una medida de la fotosensibilidad de un dispositivo, debido a que establece una relación entre la cantidad de portadores generados

con la cantidad de fotones que interactúan con el dispositivo para una longitud de onda específica.

Para las celdas solares se consideran dos tipos de QE:

- La Eficiencia Cuántica Externa (EQE) es la relación entre el número de portadores de carga recolectados por la celda solar y el número de fotones de una energía dada que interactúan de cualquier forma con esta.
- La eficiencia cuántica interna (IQE) es la relación entre la cantidad de portadores de carga recolectados por la celda solar y la cantidad de fotones de una energía dada que son absorbidos por esta.

Planteados en función de la longitud de onda, las relaciones de EQE y IQE se presentan como:

$$EQE(\lambda) = \frac{\text{Electrones producidos } (\lambda)}{\text{Fotones incidentes } (\lambda)} = \frac{J_{SC}(\lambda)}{q\Phi(\lambda)} = \frac{hc}{q} \cdot \frac{J_{SC}(\lambda)}{\lambda P_{in}(\lambda)} = 1240 \cdot \frac{J_{SC}(\lambda)[Acm^{-2}]}{\lambda[nm]P_{in}(\lambda)[Wcm^{-2}]}$$

$$IQE(\lambda) = \frac{\text{Electrones producidos } (\lambda)}{\text{Fotones absorbidos } (\lambda)} = \frac{EQE(\lambda)}{1 - \text{Reflectancia } (\lambda) - \text{Transmitancia } (\lambda)}$$

donde J_{SC} es la densidad de corriente de corto circuito, Φ es el flujo de fotones, P_{in} es la intensidad de la luz a una determinada longitud de onda (λ), q es la carga elemental y h y c son la constante de Planck y la velocidad de la luz, respectivamente.

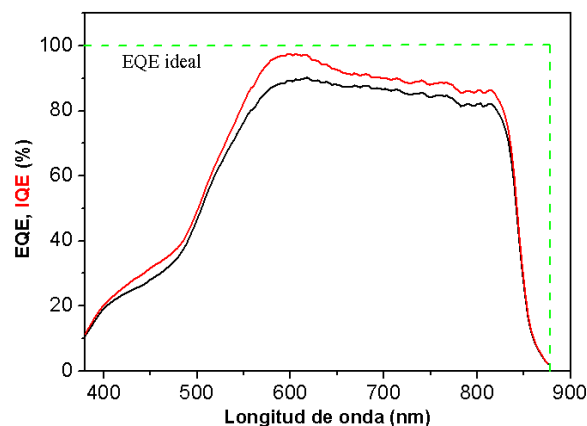


Figura 2.17.- EQE e IQE de una celda solar.

Las mediciones de QE se hacen típicamente usando una lámpara de xenón o halógeno acoplada a un monocromador. El flujo de fotones de luz incidente en las muestras se mide con un fotodiodo calibrado, y las mediciones se realizan para cada una de las longitudes de onda, en un rango de 350 nm hasta el umbral de absorción correspondiente

a la película del material absorbente (tipo p). Es recomendable realizar las mediciones utilizando un polarizador de luz adicional para establecer condiciones de intensidad de luz relevantes, debido a que las mediciones podrían estar en función de esta, lo que incrementaría la eficiencia de recolección de carga con la intensidad de la luz debido a la mayor rapidez en el transporte de electrones, por otro lado, podrían existir limitaciones de transporte de cargas en el dispositivo al disminuir la intensidad de la luz, lo que reduciría el valor de QE.

Las mediciones proporcionan una gráfica de la QE contra longitud de onda como se presenta en la Fig. 2.17, generalmente la eficiencia cuántica no se mide por debajo de 350 nm ya que la potencia de la AM1.5 contenida en tales longitudes de onda corta es baja. Se observa que la EQI cuenta con valores mayores a la EQE, esto es debido a que la EQI únicamente contempla a los fotones absorbidos, a diferencia de la EQE, que se calcula con el total de fotones que interactúan con el dispositivo. Una celda solar que absorbe el total de fotones que interactúan con el dispositivo, es decir, que no refleja ni transmite, y además produce una carga por cada fotón incidente tendrá una EQE ideal. Tomando estas consideraciones, esta técnica es utilizada para determinar la eficiencia de conversión de fotón a corriente, así como las posibles limitaciones que estén generando determinadas componentes de la celda solar para obtener un mejor funcionamiento, lo que proporciona información para mejorar el dispositivo.

CAPÍTULO 3.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se detalla el proceso de depósito de películas delgadas de MTO, además, se describe la metodología para la aplicación de este material en celdas solares de CdTe fabricadas completamente por Sputtering. Por otro lado, se especifican los equipos y parámetros utilizados para la caracterización de las películas delgadas y las celdas solares.

3.1.- Películas delgadas de MTO.

La metodología experimental de este trabajo se divide en dos partes, inicialmente se depositaron películas delgadas de SnO₂ con el fin de determinar las condiciones para obtener las propiedades optoelectrónicas óptimas para este material, el cual fungirá como punto base de comparación. Utilizando las condiciones encontradas se obtuvieron películas delgadas de MTO realizando variaciones en el porcentaje de dopaje. Para determinar los cambios en las propiedades de las películas de MTO se depositaron películas delgadas sobre diferentes sustratos, vidrio y cuarzo.

3.1.1.- Depósito de películas delgadas de SnO₂.

Las películas delgadas de SnO₂ se depositaron mediante la técnica RF magnetrón Sputtering reactivo utilizando el equipo mostrado en la figura 3.1, el cual forma parte del Laboratorio de Celdas Solares del CINVESTAV Unidad Mérida. La cámara de depósito se conforma de un cilindro con una base de acero inoxidable y un domo de vidrio PYREX, el cual facilita la visibilidad del interior de esta. El proceso se lleva a cabo en una atmósfera de alto vacío, el cual se logra mediante una bomba mecánica y una bomba turbomolecular. La presión dentro de la cámara puede ser controlada por medio de una válvula de conductancia variable, requerida para el control preciso de la presión durante el depósito. Para la generación del plasma se utiliza un magnetrón, una fuente de radio frecuencia con acoplador de impedancia y gases (Ar y O₂), los cuales son incorporados a la cámara mediante controladores de flujo másico, operados a través de un controlador multigas. A 7 cm por encima del blanco se tiene un portasustrato de grafito, el cual se encuentra incorporado a un horno que funciona a base de lámparas de halógeno y cuya potencia es controlada mediante un potenciómetro. La temperatura del sustrato es registrada por un termopar tipo k inmerso en el bloque de grafito.



Figura 3.1.- Equipo empleado para el depósito de películas delgadas por la técnica RF-Sputtering.

Para el depósito se utilizó como precursor metálico un blanco de Sn de 3" de diámetro y 0.125" de espesor, con una pureza de 99.99%. Como sustrato se utilizó vidrio Corning 2947 de 1x1" los cuales para su limpieza fueron tratados con agua, acetona y metanol. Gas Argón de alta pureza fue utilizado como gas inerte y oxígeno como gas reactivo, ambos con 99.999% de pureza. La Figura 3.2 presenta los elementos que conforman el interior de la cámara de depósito.



Figura 3.2.- Componentes del interior de la cámara de depósito.

El proceso de depósito inicia con el acondicionamiento de la cámara, es decir, se realiza un vacío de 1×10^{-5} Torr para eliminar las partículas contaminantes que se encuentran en el interior, las cuales pueden impedir el libre flujo del material que se desea

depositar. Al alcanzar el vacío se procede a incrementar la temperatura del sustrato, pasando de temperatura ambiente a 100 °C, proveyendo de energía a las partículas que se encuentran adheridas al sustrato y a la cámara, propiciando su desorción. Si el depósito se llevara a cabo con temperatura, el sustrato se calentará con ayuda del horno hasta alcanzar la temperatura deseada. Para la formación del plasma se introducen a la cámara un flujo de 42 sccm (*standard cubic centimeters per minute*) de Argón, así como el flujo de gas oxígeno deseado. Posterior al ajuste de las condiciones para efectuar el depósito detalladas en la Tabla 3.1 se realiza un pre-Sputtering por 10 minutos, colocando el shutter de manera que cubra el sustrato, esto con el propósito de limpiar el blanco y estabilizar el sistema.

Se depositaron muestras de SnO₂ en una atmósfera de Ar/O₂ con una relación de 42/0.75 sccm manteniendo una temperatura del sustrato de 400°C y una presión de trabajo de 25 mTorr, mientras que la potencia se fijó en 50W.

Tabla 3.1.- Parámetros de depósito para películas delgadas de SnO₂.

Muestra	Atmósfera Ar/O₂ (sccm)	Temperatura (°C)	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Tiempo (min)
SnO ₂	42/0.75	400	25	50	40

3.1.2.- Depósito de películas delgadas de MTO.

Se depositaron películas delgadas de MTO mediante la técnica de RF-Sputtering reactivo sobre sustratos de vidrio y cuarzo. El depósito se realizó con las mismas condiciones descritas en el apartado 3.1.1 para las muestras de SnO₂. Para realizar el dopaje de las películas delgadas se utilizó como material precursor de los átomos dopantes, virutas de Mg de alta pureza de la marca J.T. Baker (comúnmente utilizadas en las reacciones Grignard). Las virutas se colocaron sobre la superficie del blanco de Sn en diferentes cantidades tal como se muestra en la Figura 3.3. Para el depósito se utilizó una potencia de 50 Watts y una presión de 25 mTorr, además se normalizó el espesor de las películas de MTO en 100 nm mediante la variación del tiempo de depósito de acuerdo con la Tabla 3.2.

Tabla 3.2.- Parámetros de MTO depositado con diferente dopaje.

Muestra	Tiempo (min)	Mg (g)
MTO-01	65	0.2
MTO-02	60	0.4
MTO-03	50	0.6
MTO-04	60	0.8
MTO-05	95	1.0
MTO-06	155	1.2



Figura 3.3.-Target con diferentes cantidades de virutas de Mg.

3.1.3.- Caracterización de películas delgadas.

Las películas delgadas y estructuras obtenidas fueron caracterizadas mediante Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectrofotometría UV-Vis, Microscopia de fuerza atómica (AFM), Técnica de Van der Pauw y Curva J-V. Los equipos y materiales utilizados para la caracterización se encuentran en los diferentes laboratorios dentro de las instalaciones del CINVESTAV-IPN unidad Mérida.

- Para determinar las propiedades estructurales de las películas delgadas, se realizaron mediciones de difracción de rayos X usando un difractómetro de la marca Siemens D-5000, en modo de haz rasante con ángulo de inclinación de 3° . Los difractogramas se obtuvieron en un intervalo 2θ de 20 a 70° , un paso de 0.02° y un tiempo de cuentas por paso de 3 s, utilizando radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) a 34 kV y 25 mA.
- La composición química se obtuvo mediante la técnica XPS, utilizando un equipo Thermo Fisher Scientific modelo K-Alpha, la caracterización se realizó utilizando como fuente de irradiación la línea $\text{K}\alpha$ de un ánodo de aluminio, un diámetro de medición de $400\mu\text{m}$, una energía de paso de 1 eV y una presión en la cámara de medición de 10^{-9} Torr.
- Las características morfológicas de las películas delgadas fueron estudiadas mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-7600F. Se utilizó un voltaje acelerador de 2 kV a una distancia de trabajo de 5 mm, obteniendo imágenes con una

magnificación de 100KX. Además, se utilizó un microscopio de fuerza atómica Seiko, SII SPI3800 para estudiar la topografía y rugosidad de las muestras.

- El estudio de las propiedades ópticas se realizó mediante los espectros de transmitancia y reflectancia en función de la longitud de onda. En el primer caso, se empleó un espectrofotómetro Jobin Yvon modelo H10, una lámpara de xenón y un fotodetector, teniendo los fotones una incidencia perpendicular a las muestras en un rango de longitudes de onda de 300 a 800 nm, mientras que, los espectros de reflectancia se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Filmetrics modelo F20.
- La caracterización eléctrica se realizó mediante un equipo de efecto Hall marca Ecopia modelo HMS-5000.

3.2.- Fabricación de dispositivos MTO/CdTe.

Para la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos se optimizaron diferentes metodologías con la finalidad de obtener una celda solar con buenos parámetros eléctricos, inicialmente se fabricaron dispositivos variando las características de la capa ventana mediante la incorporación de Mg, posteriormente se optimizaron los procesos relacionados con la capa absorbente, como el espesor y las condiciones utilizadas en el tratamiento termoquímico.

3.2.1.- Optimización de dopaje con Mg en la capa ventana.

Para determinar la cantidad de virutas y por consiguiente el dopaje óptimo que una película de SnO₂ necesita para ser aplicada como capa ventana en una celda solar se procedió a fabricar dispositivos en los cuales se varió la cantidad de Mg de 0 a 1.2 g durante el depósito de la capa ventana sin modificar otros parámetros. Los dispositivos fotovoltaicos MTO/CdTe se fabricaron completamente por la técnica RF-Sputtering con equipo localizado en el laboratorio de celdas solares del CINVESTAV unidad Mérida, a continuación, se describe la metodología utilizada para el depósito de cada una de las películas delgadas.

- **FTO:** La película delgada de SnO₂ dopada con flúor fue utilizada como contacto frontal. Se obtuvo de manera comercial sobre vidrio Corning. La película cuenta con un espesor de 400 nm, una transmitancia de 94% y resistencia de 4 Ω.
- **MTO:** Las películas delgadas de MTO con diferentes porcentajes de dopaje fueron utilizadas como capa ventana, para su depósito se varió la cantidad de virutas y se siguió

el procedimiento descrito en el apartado 3.1.2, obteniendo películas con diferentes propiedades, las cuales podrían modificar los parámetros de los dispositivos.

- **CdTe:** La capa absorbente fue depositada utilizando un target de Teluro de Cadmio en una atmósfera de 5 sccm de Ar, potencia de radio frecuencia de 80 watts, presión de 25 mTorr y se fijó la temperatura en 350 °C durante todo el depósito por un tiempo de 40 min.
- **Tratamiento termoquímico:** El tratamiento a las celdas solares se realizó posterior al depósito del material absorbedor, se aplicaron 4 gotas de $\text{CdCl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ sobre el CdTe y se sometió a un tratamiento térmico por 5 min en un tubo de vidrio con atmósfera de aire, a una presión constante de 500 mbar y una temperatura de 390°C.
- **Tratamiento químico:** Posterior al tratamiento termoquímico, las estructuras se sometieron a un tratamiento químico con una solución de $\text{Br}^-/\text{CH}_3\text{OH}$ al 0,2% durante 5 minutos, esto para eliminar residuos de $\text{CdCl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ en la superficie.
- **Cu/Mo:** La bicapa fue utilizada como contacto posterior del dispositivo, inicialmente se depositó una película de Cu en una atmósfera de 30 sccm de Ar, potencia de radio frecuencia de 50 watts y presión de 25 mTorr, posteriormente se depositó la película de Mo en una atmósfera de 20 sccm de Ar, potencia de 260 watts y presión de 10 mTorr, ambas películas depositadas a temperatura ambiente.
- **Tratamiento térmico:** posterior al depósito del Cu/Mo los dispositivos se sometieron a un tratamiento térmico para realizar la difusión del Cu en la estructura, este se realizó en atmósfera inerte con Ar a 200°C durante 15 minutos.

3.2.2.- Optimización de espesor de CdTe y tratamiento termoquímico

Utilizando la cantidad Mg que proporcionó los mejores resultados en los dispositivos se procedió a optimizar el proceso de fabricación para obtener un dispositivo más eficiente, los parámetros de depósito para el MTO depositado con 0.8 g de Mg fueron fijados y se varió el espesor del material absorbente modificando su tiempo de depósito, además, dos parámetros del tratamiento termoquímico, la cantidad de gotas de CdCl_2 y el tiempo de tratamiento térmico fueron optimizados de acuerdo a lo que se presenta en la Tabla 3.3.

3.2.3.- Caracterización de celdas MTO/CdTe.

El efecto fotovoltaico de las celdas MTO/CdTe se obtuvo midiendo las curvas J-V con un medidor de fuente Keithley 2420 bajo una irradiación de luz de 100 mW/cm^2 generada con una lámpara de halógeno.

Tabla 3.3.- Parámetros de optimización de celdas solares MTO/CdTe.

Tiempo de depósito de CdTe (min)	Gotas de CdCl ₂	Tiempo de tratamiento térmico (min)
40	4 y 10	40
		30
		20
		5
30	4 y 10	30
		20
20	4 y 10	20
		10

CAPITULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización estructural, química, morfológica, óptica y eléctrica realizada a películas delgadas de SnO₂ y MTO, se presenta un análisis y discusión sobre los cambios y variaciones que se observan en función de los parámetros utilizados. Además, mediante la aplicación y caracterización de estructuras, se analiza la viabilidad de estos semiconductores para ser aplicados como capa ventana en celdas solares de CdTe fabricadas totalmente por Sputtering.

4.1.- Películas delgadas de MTO con diferente dopaje.

4.1.1.- Caracterización estructural

Las características estructurales fueron determinadas mediante el análisis por DRX. Los difractogramas obtenidos para las muestras depositadas con diferente cantidad de Mg se presentan en la figura 4.1, los picos característicos se identificaron a partir de la comparación de los difractogramas con las tarjetas de la base de datos JCPDS. Para la muestra sin dopar, la cual se tomará como punto experimental base, se observan los picos característicos (110), (101), (200), (211) y (220) correspondientes al SnO₂ con estructura tetragonal de acuerdo con la ficha 411445. El difractograma muestra como pico de mayor intensidad al plano (110), el cual se encuentra en una posición 2θ igual a 27°.

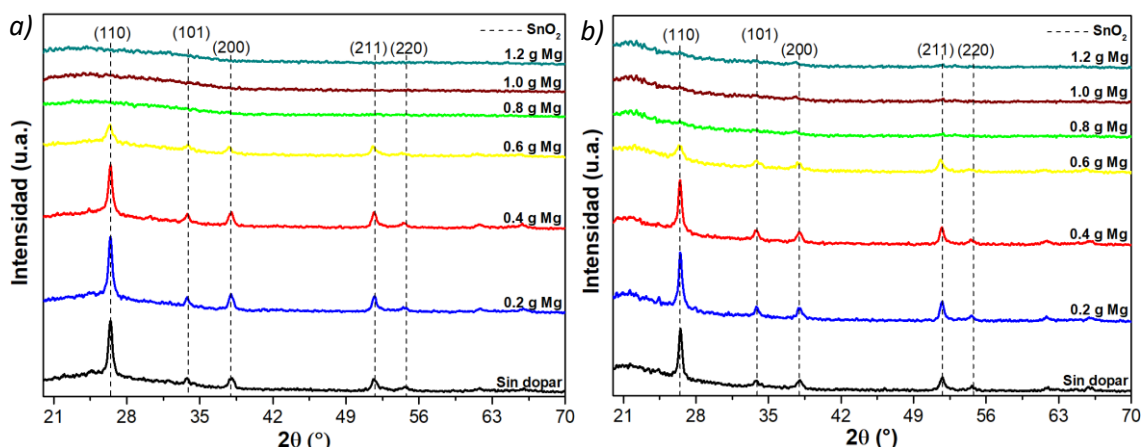


Figura 4.1.- Difractogramas de películas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre a) vidrio y b) cuarzo.

Las muestras dopadas con diferentes cantidades de Mg presentan difractogramas con las mismas características que la muestra de SnO₂ sin dopar, además, no se detectaron picos de reflexión de impurezas, como Sn, Mg u otras fases secundarias, lo que indica una alta pureza del material. Se observa una disminución en la intensidad de los picos característicos de las películas delgadas a medida que se utiliza una mayor cantidad de

virutas durante el depósito, siendo la muestra MTO-03 la que presenta el pico principal con menor intensidad, debido a que las muestras depositadas con una cantidad mayor a 0.6 g de Mg resultaron amorfas, esta disminución puede atribuirse a la incorporación de los átomos de Mg en la estructura cristalina del SnO₂ en sustitución de los átomos de Sn, lo que genera una distorsión en la red cristalina [36].

El análisis de textura se realizó cuantitativamente a partir de los resultados de cada pico de difracción característico obtenidos mediante el estudio estructural. Para el cálculo de los coeficientes de textura (CT) se utilizó el método planteado y descrito por G. B. Harris [1]. Los CT C_{hkl} para cada dirección cristalográfica (hkl) y el grado de orientación preferido σ se definieron de acuerdo con la ecuación 4.1:

$$C_{hkl} = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum^N \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum^N (C_{hkl} - 1)^2}{N}} \quad (4.1)$$

Donde N es el número total de picos que intervienen en el cálculo, $I(hkl)$ e $I_0(hkl)$ son la intensidad de la reflexión de Bragg (hkl) para la muestra estudiada y para una muestra de referencia, respectivamente. Los datos utilizados de referencia corresponden a polvos de SnO₂ (ficha 411445), donde el difractograma presenta una distribución de planos cristalinos orientados aleatoriamente. Para muestras con planos cristalinos perfectamente orientados a lo largo de la dirección (hkl), el coeficiente de textura es igual a N (para el plano (hkl)) o 0 (para otros planos) y el grado de orientación preferido es $\sqrt{N-1}$. En contraste, para muestras con planos cristalinos orientados aleatoriamente, los coeficientes de textura y el grado de orientación preferida son iguales a 1 y 0, respectivamente.

El coeficiente de textura de cada uno de los planos cristalinos se muestra en la figura 4.2, la película delgada sin dopaje presenta valores diferentes a la cantidad N o a la unidad, por lo que se considera una muestra que no cuenta con una orientación preferencial única, pero tampoco se encuentra orientada aleatoriamente, siendo los planos (110) y (200) los planos predominantes. Las muestras dopadas con Mg presentaron diferencias en los coeficientes de textura comparados con la muestra sin dopar, se observa principalmente que con el aumento de la cantidad de virutas utilizadas durante el depósito se incrementan los valores correspondientes al plano (200) y se tiene una disminución en los valores del plano (110). Por otro lado, los planos (101) y (211), los cuales cuentan con valores menores a la unidad tienen una tendencia a incrementar su valor con el incremento de dopaje.

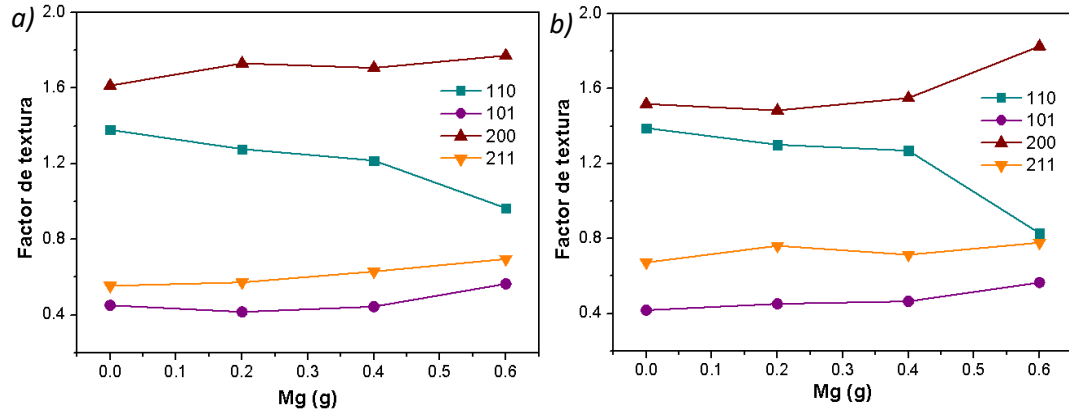


Figura 4.2.- Factor de textura de diferentes planos cristalinos de muestras de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre a) vidrio y b) cuarzo.

La variación en el coeficiente de textura de la unidad para un plano de Miller en particular corresponde al cambio en las densidades atómicas correspondientes a ese plano, ya que las intensidades de rayos X se encuentran en función de factores como la estructura atómica. Por lo tanto, el obtener un alto/bajo valor del coeficiente de textura en realidad se genera por aumentar/disminuir la densidad atómica a lo largo de un plano cristalino particular en comparación con los valores ideales. Entonces, debido a que el plano (110) cuenta con una mayor densidad de átomos comparado con el plano (200) las variaciones de la red tendrán una mayor influencia en el primer plano, por lo tanto, es posible que la incorporación de átomos de Mg en la red cristalina de las películas de SnO₂ pueda conducir a desplazamientos atómicos dentro de la celda unitaria, de modo que la densidad atómica del plano (110) se reduzca, resultando en un aumento del plano (200) como se refleja en el análisis de textura presentado.

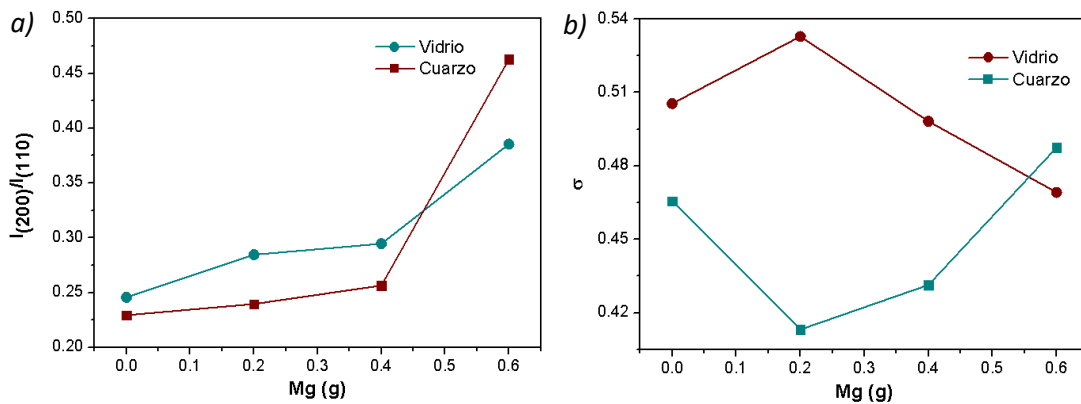


Figura 4.3.- a) Relación de planos $I_{(200)}/I_{(110)}$ y b) grado de orientación preferido σ de muestras de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre vidrio y cuarzo.

Este hecho se destaca aún más al graficar la relación de intensidades entre los planos $I_{(200)}/I_{(110)}$ contra la cantidad de dopaje como se muestra en la Figura 4.3a. Se

observa que $I_{(200)}/I_{(110)}$ tiende a incrementar conforme se aumenta la cantidad de dopante. Este aumento en la razón de intensidades sugiere que la densidad atómica de los planos (200) aumenta a costa de los planos (110), lo que da como resultado, planos cristalinos (110) con vacantes.

El grado de orientación preferido o grado de dispersión de las películas delgadas, respecto a la muestra con planos cristalinos distribuidos aleatoriamente se presenta en la Figura 4.3b. Los cálculos mostraron que, en las películas depositadas sobre vidrio se tiene un incremento inicial para la película depositada con la menor cantidad de dopaje, sin embargo, a medida que se incrementa la cantidad de Mg los valores de dispersión disminuyen. A diferencia de las muestras depositadas sobre cuarzo, en las cuales se tiene inicialmente una disminución para la película depositada con 0.2 g de Mg para después incrementar el valor de dispersión conforme se aumenta la cantidad de dopaje. La variación que se presenta dependiendo del sustrato utilizado puede explicarse por las diferencias en los cálculos de coeficiente de textura, debido a que, al comparar los CT para un mismo plano en diferentes muestras la tendencia en ambos sustratos es similar, sin embargo los CT de los diferentes planos en una misma muestra cuentan con pequeñas variaciones de un sustrato a otro, esto se puede observar para los planos (110) y (200) en las muestras dopadas con 0.2 y 0.4 g de Mg, donde la diferencia entre estos planos es mayor para las muestras depositadas sobre vidrio que las depositadas sobre cuarzo. Por lo tanto, con los valores obtenidos del grado de orientación preferido sustentan que las muestras sin y con dopaje no cuenta con una orientación preferencial única, pero tampoco se encuentra orientada aleatoriamente.

Mediante los difractogramas obtenidos de la caracterización estructural se calcularon los parámetros de red y tamaño de cristalita de las muestras SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg [37], las cuales se presentan en la Figura 4.4. Las películas delgadas estudiadas cuentan con una estructura tetragonal, por lo tanto, presentan dos diferentes parámetros de red, *a* y *c*, la Figura 4.4a muestra los cambios que se dan en los valores de estos parámetros con la variación de la cantidad de dopaje en las películas delgadas de SnO₂. Los cálculos muestran que debido al dopaje la red cristalina de las muestras se ve afectada, modificando sus valores de parámetro de red. Para ambos sustratos se observa que el parámetro de red *a* incrementa su valor conforme se aumenta la cantidad de dopaje, teniendo valores que se encuentran en el rango de 4.7201 a 4.7581 Å y de 4.7308 a 4.7582 Å para muestras depositadas sobre vidrio y cuarzo, respectivamente. Por otro lado, el

parámetro de red *c* tiene la tendencia a disminuir de valor al incrementar la cantidad de Mg utilizada, teniendo valores en el rango de 3.1941 a 3.2401 Å y de 3.1848 a 3.1974 Å para muestras depositadas sobre vidrio y cuarzo, respectivamente.

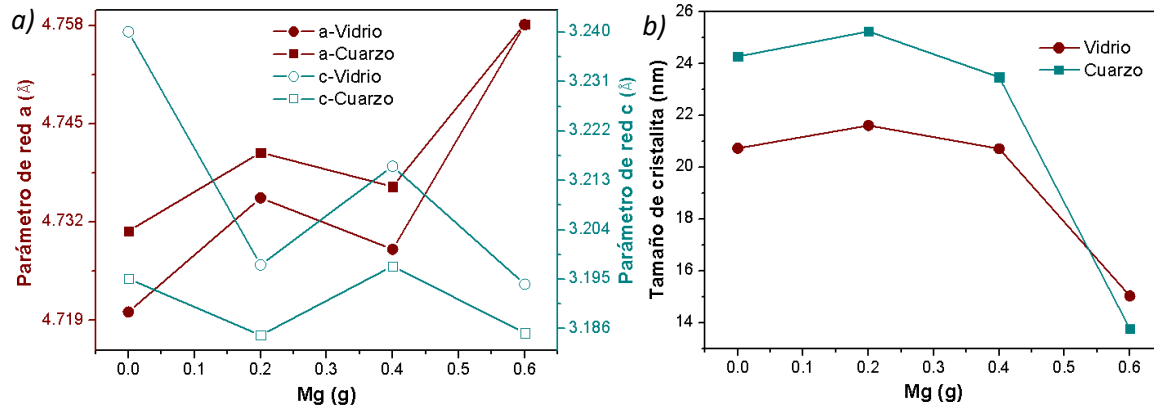


Figura 4.4.- a) Parámetros de red y b) tamaño de cristallita de muestras de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre vidrio y cuarzo.

La variación de los valores en los parámetros de red confirma la incorporación de especies ajenas dentro de la estructura cristalina del SnO₂. La incorporación de átomos de Mg en la celda unitaria afecta de manera directa la estructura, debido a que este átomo cuenta con diferentes características comparado con los átomos de Sn, como por ejemplo el radio atómico, ya que el Mg cuenta con un valor menor comparado con radio del átomo de Sn [38], la incorporación del Mg genera cambios en los enlaces Sn-O y Mg-O lo que modifica la red cristalina. Por otro lado, el Mg cuenta con un estado de oxidación de 2+, mientras que el Sn en una muestra de SnO₂ trabaja con un estado de oxidación 4+, la sustitución de un átomo de Sn por uno de Mg propicia la generación de vacancias de oxígeno, las cuales pueden permanecer activas o pueden enlazarse con átomos de Sn intersticiales, formando SnO, modificando de esta manera los valores de los parámetros de la red cristalina [22].

La Figura 4.4b muestra el efecto del dopaje sobre el tamaño de cristallita en las muestras de SnO₂. El tamaño de cristallita disminuye a medida que el dopaje se incrementa, con valores que se encuentran en un intervalo de 15.0367 a 21.6123 nm y de 13.7655 a 25.2455 nm para muestras depositadas sobre vidrio y cuarzo, respectivamente [39]. Este cambio está relacionado con la disminución de cristalinidad observado en lo difractogramas, una menor cristalinidad resulta en una menor cantidad de cristallitos con celdas unitarias orientadas hacia una misma dirección, por lo tanto, el incremento de Mg durante el depósito reduce el tamaño de cristallito debido a los cambios estructurales planteados anteriormente.

4.1.2.- Caracterización química

La estequiometría de las películas delgadas depositadas sobre vidrio se analizó mediante los resultados obtenidos de la caracterización por XPS, obteniendo un análisis elemental detallado. Se realizaron mediciones en un intervalo de energía entre 0 y 1300 eV, obteniendo los espectros generales mostrados en la Fig. 4.5a en los cuales se observan los picos con mayor intensidad ubicados en los valores de energía 486.4, 494.8 y 530.5 eV, correspondientes al Sn 3d_{5/2}, Sn 3d_{3/2} y O 1s, respectivamente [40], por lo que se confirma la presencia de Sn y O en todas las muestras, por otro lado las películas depositadas con virutas presentan picos adicionales ubicados en la energía 304 y 1300 eV, los cuales corresponden a Mg KLL y Mg 1s, respectivamente, con lo que confirma la incorporación de átomos de Mg en las películas de SnO₂. Además, no se encontraron elementos ajenos a los utilizados durante el depósito, por lo que se tienen películas delgadas sin elementos contaminantes.

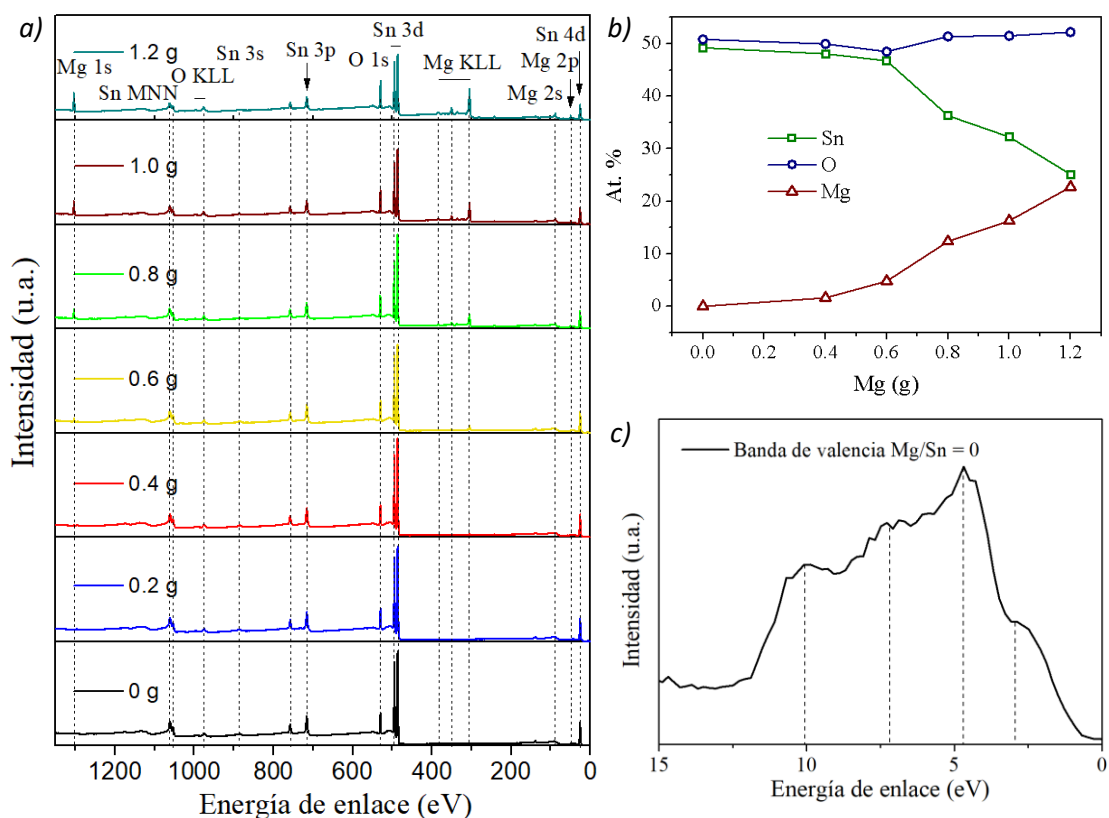


Figura 4.5.- a) Espectros de XPS, b) porcentaje atómico en muestras de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg y c) banda de valencia correspondiente a la muestra SnO₂ pura.

La figura 4.5b presenta el porcentaje atómico obtenido de acuerdo con la cantidad de virutas de Mg utilizadas durante el depósito de cada una de las muestras. Inicialmente se presenta la película delgada sin dopar, la cual se encuentra conformada por 50.7948%

de O y 49.2052% de Sn, teniendo una relación O/Sn de 1.0323. La muestra depositada con 0.4 g de Mg, presentó una disminución en el porcentaje atómico de O y Sn, con valores de 50.0765 y 48.1937%, respectivamente, además se detectó la presencia de átomos de Mg en un 1.7298%, presentando una relación O/Sn de 1.039 y una de Mg/Sn de 0.0359 con lo que se confirma el dopaje de las películas delgadas de SnO₂. Con el incremento en la cantidad de gramos de Mg en los depósitos se observa una disminución en el porcentaje de Sn y un incremento en el porcentaje correspondiente al Mg, por otro lado, el O presentó una tendencia a disminuir, alcanzando su menor valor en la muestra depositada con 0.6 g de Mg, posterior a esta, el porcentaje de las siguientes películas presentaron un incremento conforme se aumentaba la cantidad de gramos de Mg, logrando un valor de 52.1833% para la muestra depositada con 1.2 g de Mg, mientras los porcentajes de Sn y Mg para esta muestra se encontraron en 25.1226 y 22.6941%, respectivamente, teniendo una relación O/Sn de 2.077 y una de Mg/Sn de 0.9033, mostrando un incremento significativo en la cantidad de dopaje.

Para determinar los estados energéticos de los elementos presentes en las películas delgadas se realizó un análisis detallado de los espectros mediante el ajuste de los estados de oxidación por deconvoluciones utilizando contribuciones entre el Gaussiano y Lorentziano (GL30) en la curva obtenida en las mediciones. La Fig. 4.6 presenta los análisis realizados a las curvas correspondientes al Sn 3d, O 1s y Mg 1s, en las cuales la línea color negro representa el espectro obtenido de los datos experimentales, las líneas de colores pertenecen a los picos deconvolucionados y finalmente la línea formada por círculos corresponde a la suma numérica de los ajustes del pico principal.

En la figura 4.6a se presenta el espectro del Sn 3d que cuenta con dos picos ubicados en 486.5 y 495 eV, los cuales corresponden a los componentes Sn 3d_{5/2} y Sn 3d_{3/2}, respectivamente. Cada pico puede ser deconvolucionado en tres componentes que corresponden a los estados de oxidación que conforman al Sn. Los ajustes del Sn 3d_{5/2} presentan picos en 486.7 y 487.8 eV lo que muestra la presencia de Sn con estados de oxidación 4+ y 2+, respectivamente, a lo que se le atribuye la formación de SnO_{2-x}, es decir, una película de SnO₂ no estequiométrica, lo que se comprueba mediante el espectro de la banda de valencia presentado en la figura 4.5c, el cual cuenta con tres picos ubicados en 4.8, 7.4 y 10 eV y presenta una disminución en la intensidad de sus picos conforme se incrementa la energía, características correspondientes a la banda de valencia de una muestra de SnO₂ pura, sin embargo el espectro obtenido presenta un pico extra situado en

~3 eV, lo que se relaciona con la presencia de estados de oxidación 2+ y Sn metálico, mostrando la existencia de este último mediante el pico localizado en 484.5 eV dentro de la deconvolución del pico Sn 3d_{5/2}. El pico Sn 3d_{3/2} cuenta con un área de 3/4 el área del pico Sn 3d_{5/2} (coincidiendo con lo que predice la mecánica cuántica: $I(g) = 2j + 1$, donde $j = l \pm 1/2$) y se encuentra ubicado a 8.5 eV de este, además su ajuste resultó en tres picos en 495, 496.1 y 493.8 eV, los cuales corresponden al Sn con estados de oxidación 4+, 2+ y metálico, respectivamente, por estas características se corrobora la formación de SnO_{2-x}.

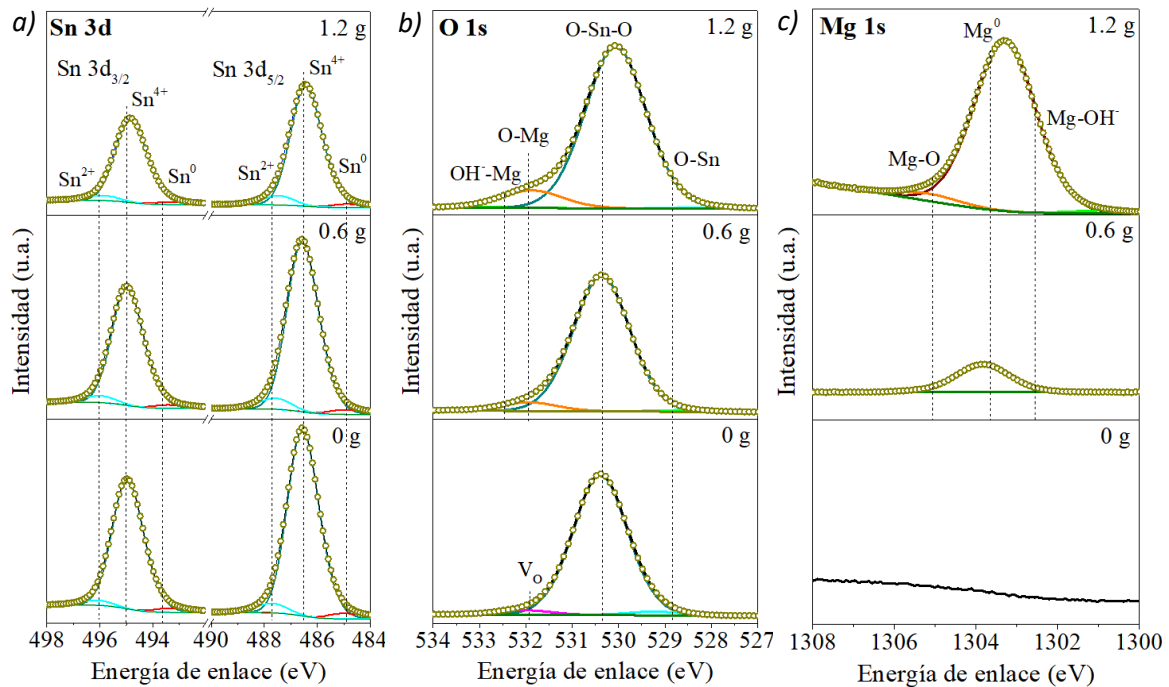


Figura 4.6.- Deconvoluciones de mediciones XPS correspondientes a a) Sn 3d, b) O 1s y c) Mg 1s.

El ajuste del nivel energético O1s correspondiente a la muestra sin dopar se encuentra formado por tres curvas, tal como se muestra en la figura 4.6b, esto sugiere que el oxígeno cuenta con múltiples energías de enlace. Los picos ubicados en 528.6 eV y 530.3 eV pertenecen a los átomos de oxígeno que conforman la estructura de los óxidos metálicos relacionados con el Sn, incluidos SnO, SnO₂ y SnO_{2-x}. A una mayor energía se encuentra el tercer pico, situado en 532 eV, el cual es relacionado con la presencia de oxígeno en un enlace OH⁻ proveniente de las moléculas contaminantes de agua, o con la existencia de vacancias de O (V_o), lo que se relaciona con la formación de una estructura no estequiométrica. Con la incorporación de Mg en la muestra depositada con 0.6 g de Mg los picos ubicados en 528.6 eV y 530.3 eV permanecen, sin embargo, el pico correspondiente a las V_o es sustituido por dos picos ubicados en 531.9 y 532.8 eV, los cuales son asociados con óxidos relacionados con el Mg y con los hidróxidos, respectivamente [41] [42] [43].

El análisis elemental realizado al nivel energéticos Mg1s se presenta en la figura 4.6c. La muestra sin dopar no mostró picos relacionados con el Mg, estas se hicieron visibles con la adición de las virutas. Los espectros correspondientes a muestras dopadas con 0.6 y 1.2 g de Mg requirieron un ajuste con 3 curvas, un pico en 1303.8 eV comprueba la presencia de Mg metálico, es decir, átomos de Mg que se encuentran incorporados de manera intersticial (Mg_{in}). Debido a que la composición de las virutas de Mg incluye $Mg(OH)_2$, las muestras cuentan con la presencia de estas moléculas en su estructura, esto se puede confirmar mediante el ajuste del pico situado en 1302.8 eV, el cual se relaciona con los OH^- , además un tercer pico es observado en 1303.7 eV, el cual confirma la presencia de MgO, compuesto obtenido a causa de que las muestras se depositan en una atmósfera reactiva [44] [45]. Se observa el incremento en las intensidades de las 3 curvas con el incremento del dopaje, esto debido a que la cantidad de gramos de Mg utilizadas es mayor, además estos incrementos explican el crecimiento en las intensidades de las curvas relacionadas con los OH^- y los óxidos de Mg de los espectros de O1s. Por otro lado, se observa cómo se genera un cambio considerable en la intensidad del pico Mg 1s al pasar de un depósito realizado con 0.6 g a 1.2 g de Mg, confirmando que se obtiene una mayor razón de dopaje cuando se utiliza una cantidad mayor de gramos de Mg, de igual manera reduciendo la cantidad de átomos de Sn en la misma proporción como se observa mediante la disminución en la intensidad de los picos Sn 3d.

La concentración de Mg se muestra en la figura 4.7. Se puede concluir que la incorporación de Mg está influenciada por la cantidad de virutas y por consiguiente por la cantidad de gramos de Mg utilizadas durante el depósito, las películas dopadas muestran una mayor concentración de Mg cuando la cantidad de virutas aumenta, alcanzando un dopaje máximo de Mg cercano a 23%. La relación $Mg_{in}/(Mg_{in}+Mg_{Sn})$ (recuadro de la Fig. 4.7) se calculó utilizando el área de los picos Mg1s ($Mg_{in}=Mg_0$ y $Mg_{Sn}=MgO+Mg(OH)_2$). La relación $Mg_{in}/(Mg_{in}+Mg_{Sn})$ aumenta con el incremento en la cantidad de gramos de Mg durante el depósito y satura para muestras depositadas con 0.6 g de Mg o más. De estas observaciones se puede concluir que el Mg se incorpora en forma sustitucional o intersticial cuando la cantidad de Mg utilizado es menor a 0.6 g y casi totalmente como Mg_{in} para muestras depositadas con más de 0.6 g de Mg.

La nula cantidad de Mg en la muestra sin dopar permitió obtener una película delgada semicristalina, tal como se observa en el difractograma correspondiente a esta muestra (Fig. 4.1). El bajo incremento en la razón de dopaje obtenida para las muestras

depositadas con una cantidad ≤ 0.6 g de Mg permitió observar el cambio que genera la incorporación de los átomos de Mg en la estructura del SnO_2 , el cual resulta en una reducción en la cristalinidad de las muestras, por otro lado, el considerable incremento en la cantidad de dopaje para las películas depositadas con una cantidad ≥ 0.6 g, corresponde con la pérdida total de la cristalinidad mostrada por los difractogramas de estas muestras, siendo finalmente amorfas.

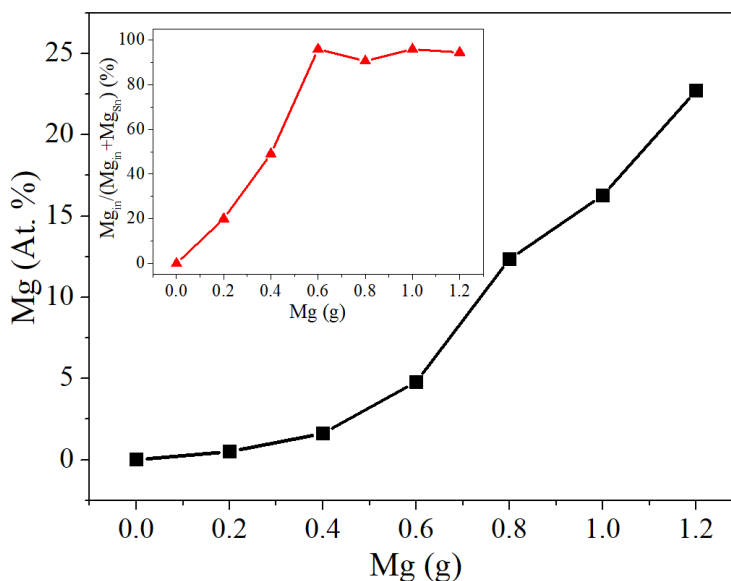


Figura 4.7.- Comparación de concentración atómica de Mg y $Mg_{in}/(Mg_{in} + Mg_{Sn})$.

4.1.3.- Caracterización morfológica

La Figura 4.8 presenta las micrografías de las superficies correspondientes a las muestras de SnO_2 sin dopar y dopadas con Mg. La película delgada de SnO_2 sin dopar, presenta pequeños granos circulares de aproximadamente 25 nm, con una superficie uniforme, pero con notables fronteras entre los granos. Las muestras depositadas con una cantidad ≤ 0.6 g de Mg cuentan con granos en forma de esferas irregulares y presentan un incremento en el tamaño de grano conforme se incrementa la cantidad de dopaje, alcanzando valores de aproximadamente 50 nm, correspondiente a la película depositada con 0.6 g de Mg. Al incrementar la cantidad de Mg por encima de 0.6 g se observa una disminución en el tamaño de los granos, aun menores que los presentados en la muestra sin dopar. La muestra depositada con 0.8 g de Mg presenta una superficie con granos de diferentes tamaños, en su mayoría pequeñas esferas irregulares de aproximadamente 20 nm, y en menor cantidad granos de tamaños similares a los observados en la muestra depositada con 0.6 g de Mg. La película delgada depositada con 1.0 g de Mg presenta una superficie más uniforme comparada con la depositada con 0.8 g, mientras que, la muestra

depositada con la mayor cantidad de Mg presenta el menor tamaño de grano, aproximadamente de 15 nm, además de contar con una superficie uniforme y compacta.

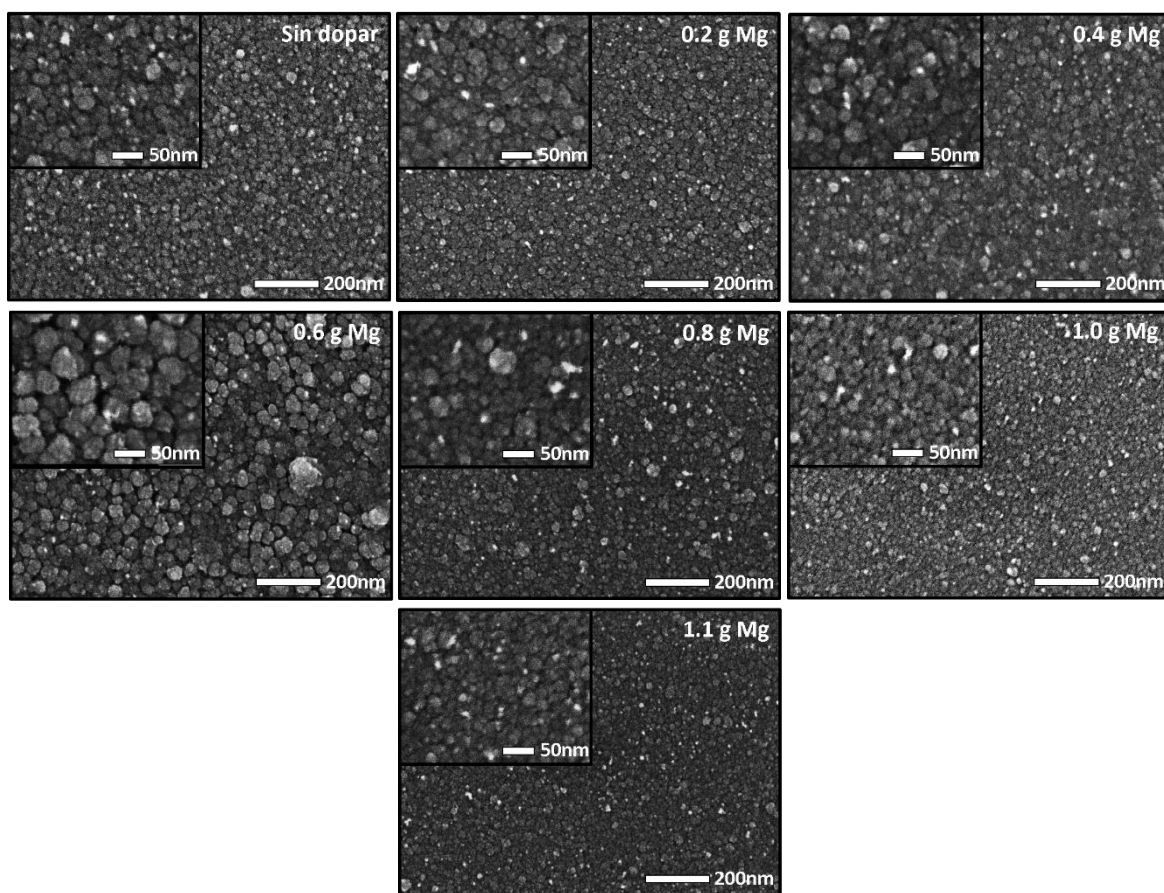


Figura 4.8.- Micrografías SEM de películas delgadas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre vidrio con magnificación de 100KX y 200KX.

El cambio en el tamaño de grano observado en las muestras depositadas con una cantidad ≤ 0.6 g de Mg, posiblemente esté relacionado con las variaciones en las orientaciones preferenciales de los planos cristalinos, los cuales se presentan en la caracterización estructural. De acuerdo con lo observado en el cálculo del coeficiente de textura, el dopaje de la muestra resulta en la disminución del plano (110), el cual está relacionado con granos similares a los presentados en la muestra sin dopar. A medida que se incrementa el porcentaje de dopaje el coeficiente de textura incrementa para los planos (200) y (101), los cuales están relacionados con granos de mayor tamaño, similares a los observados en la muestra depositada con 0.6 g de Mg. La disminución en el tamaño de los granos para las muestras depositadas con una cantidad de Mg > 0.6 g está relacionada con su pérdida de cristalinidad, debido a que los difractogramas correspondientes a estas mostraron su naturaleza amorfa.

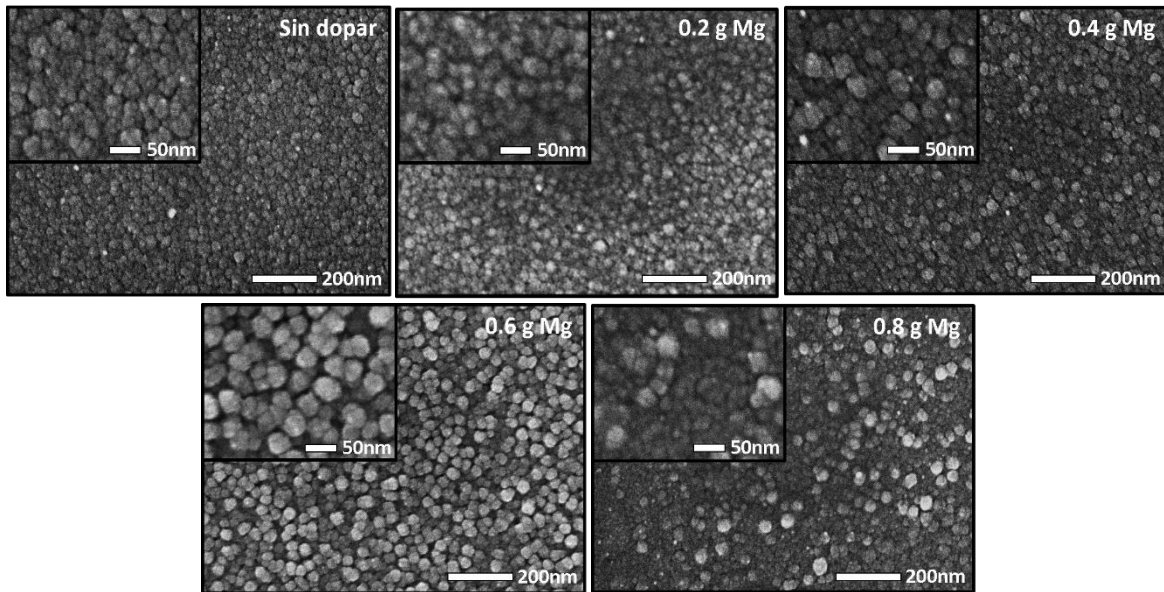


Figura 4.9.- Micrografías SEM de películas delgadas de SnO_2 sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre cuarzo con magnificación de 100KX y 200KX.

Las micrografías de las películas delgadas depositadas sobre cuarzo se muestran en la Figura 4.9, en estas se observa un comportamiento igual a lo descrito para las muestras depositadas sobre vidrio, se tiene un incremento en el tamaño de grano conforme se incrementa la cantidad de dopaje, alcanzando el mayor valor en la muestra depositada con 0.6 g de Mg, la cual presenta una forma de grano similar a la película depositada sobre vidrio, pero con una superficie con mayor uniformidad. Un incremento en el porcentaje de dopaje resulta en la disminución de tamaño de grano y en la uniformidad de la superficie, debido a que la muestra depositada con 0.8 g de Mg presenta en su mayoría pequeños cúmulos esféricos, y en menor cantidad granos con forma y tamaño similar a la muestra depositada con 0.6 g de Mg sobre cuarzo.

Mediante las imágenes AFM 2D y 3D presentadas en la Figura 4.10 se muestra la distribución de granos en la superficie de las películas delgadas de SnO_2 sin dopar y dopadas con Mg. Las imágenes 2D proporcionan una vista superior de la morfología, en estas se observan granos de forma irregular con longitudes de hasta una micra, correspondientes a la película delgada de ITO utilizada como base. Sobre estos se encuentran pequeños granos de forma esférica, los cuales corresponden a la película delgada de SnO_2 sin dopar o dopadas. Se observa un incremento en el tamaño de los granos en la muestra depositada con 0.4 g de Mg comparado con la película delgada sin dopar y se tiene una disminución en el tamaño de estos pequeños granos conforme se incrementa el porcentaje de dopaje, siendo las muestras depositadas con 0.4 y 1.2 g de Mg

las que presentan la mayor y menor tamaño de grano, respectivamente. Estos resultados van de acuerdo con los obtenidos en la caracterización morfológica mediante SEM.

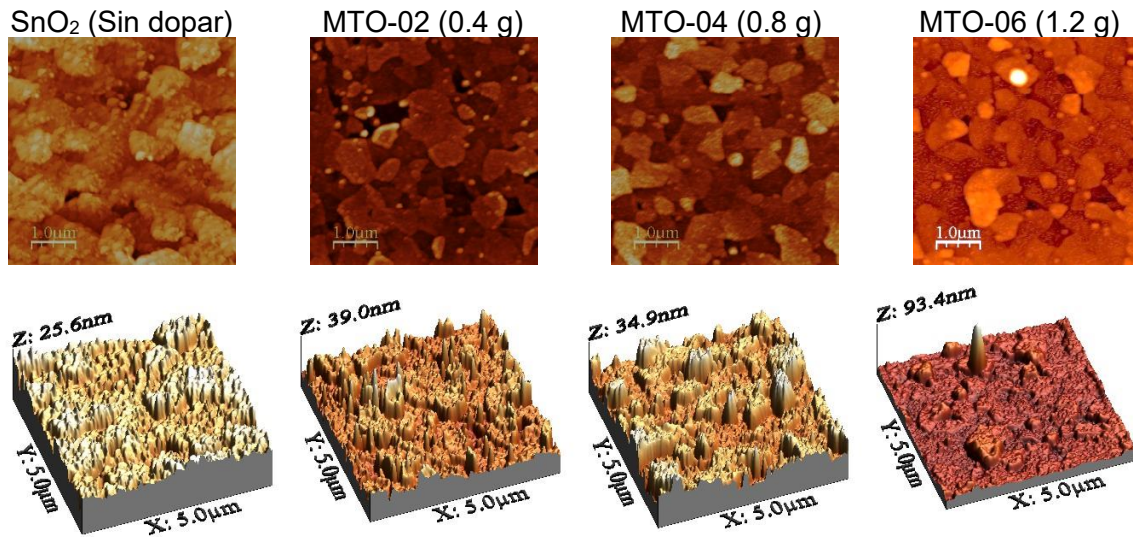


Figura 4.10.- Imágenes AFM 2D y 3D de películas delgadas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg.

Las imágenes 3D (Fig. 4.10) muestran la topografía de las películas delgadas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg. La muestra sin dopar presenta una morfología uniforme conformada por granos en forma de picos alargados con una altura máxima de aproximadamente 25 nm. La muestra depositada con 0.4 g de Mg presentó una morfología menos uniforme que la muestra sin dopar, debido a que presenta picos adicionales de mayor altura, alcanzando valores de aproximadamente 39 nm. Por otro lado, la muestra depositada con 0.8 g de Mg presenta un incremento en la cantidad de picos de mayor tamaño, formando pequeñas aglomeraciones que vuelven a la muestra menos uniforme.

La muestra depositada con 1.2 g de Mg, la cual contiene el mayor porcentaje de dopaje presenta una morfología más compacta y uniforme comparada con las otras muestras dopadas, esta cuenta con granos que alcanzan una altura de aproximadamente 30 nm. En general se observa una variación en la morfología de las muestras con la adición de Mg, se presenta una pérdida de uniformidad con el dopaje, además se observa que una mayor cantidad de Mg reduce los tamaños en las alturas de los granos comparados con un dopaje menor. La variación en la forma y tamaño de los granos en la morfología de las muestras es debido a los cambios de la estructura cristalina observada y discutida en la caracterización estructural. La incorporación de átomos ajenos en la red cristalina del SnO₂ genera el crecimiento de granos con características diferentes a los correspondientes a la muestra sin dopar. Por otro lado, la pérdida de cristalinidad en las muestras resulta en una

disminución en el tamaño de grano, lo que propicia una mejor distribución, logrando una superficie más uniforme y compacta.

La Figura 4.11 presenta el histograma de rugosidad y rugosidad lineal de SnO₂ sin dopar y dopada con Mg. El histograma nos presenta la distribución de alturas en la superficie de la película delgada. La muestra sin dopar presenta un histograma con prácticamente la misma cantidad de datos antes y después de su punto máximo, el cual se encuentra en aproximadamente 16.5 nm, con 5 y 25 nm como su límite inferior y superior, respectivamente. La forma del gráfico confirma la uniformidad de las muestras, tal como se había planteado en las imágenes 3D de la morfología. La muestra depositada con 0.4 g de Mg, la cual ya cuenta con dopaje, presenta una disminución en la intensidad de su pico máximo, lo que significa una pérdida de uniformidad como resultado de la aparición o incremento en la cantidad de granos con tamaños diferentes. Esto se observa debido a que el gráfico presenta un mayor rango de valores, siendo 0 y 35 nm los límites inferior y superior, respectivamente. A pesar de que la muestra se hace menos uniforme, se tiene una disminución en el tamaño promedio de los granos, pasando de 16.5 a 14.1 nm para la muestra depositada con 0.4 g de Mg. La muestra depositada con 0.8 g de Mg presenta una mayor pérdida de uniformidad, debido a que el histograma correspondiente a su superficie presenta dos picos máximos de alturas, ubicándose en 12.7 nm el principal y 19.2 nm el secundario, con 4 y 33 nm como sus límites inferior y superior, respectivamente. Finalmente, la muestra depositada con mayor cantidad de virutas presenta un histograma similar al obtenido en la muestra sin dopar, incrementando la intensidad de su pico máximo, el cual se encuentra en 11.3 nm, hasta valores que se encuentran entre la película sin dopar y la depositada con 0.4 g de Mg. En conclusión, se tiene que la incorporación de Mg disminuye el tamaño de los granos, además a porcentajes bajos de dopaje se pierde uniformidad en la morfología de las muestras, la cual es recuperada utilizando altos porcentajes de dopaje, obteniendo películas delgadas más uniformes y compactas.

La rugosidad lineal se obtuvo trazando una línea horizontal en el centro de las imágenes 2D correspondientes a las muestras sin y con dopaje con Mg. El dopaje de las muestras MTO02 (0.4 g) y MTO04 (0.8 g) resulta en un incremento de la rugosidad comparado con la muestra sin dopar, debido a la presencia de granos de diferentes tamaños como se observó en los histogramas. Por otro lado, se tiene una disminución en el valor de la rugosidad para la película delgada depositada con 1.2 g de Mg, logrando

valores relativamente bajos en comparación con otras muestras dopadas, esto como resultado de la disminución en el valor promedio de los granos depositados.

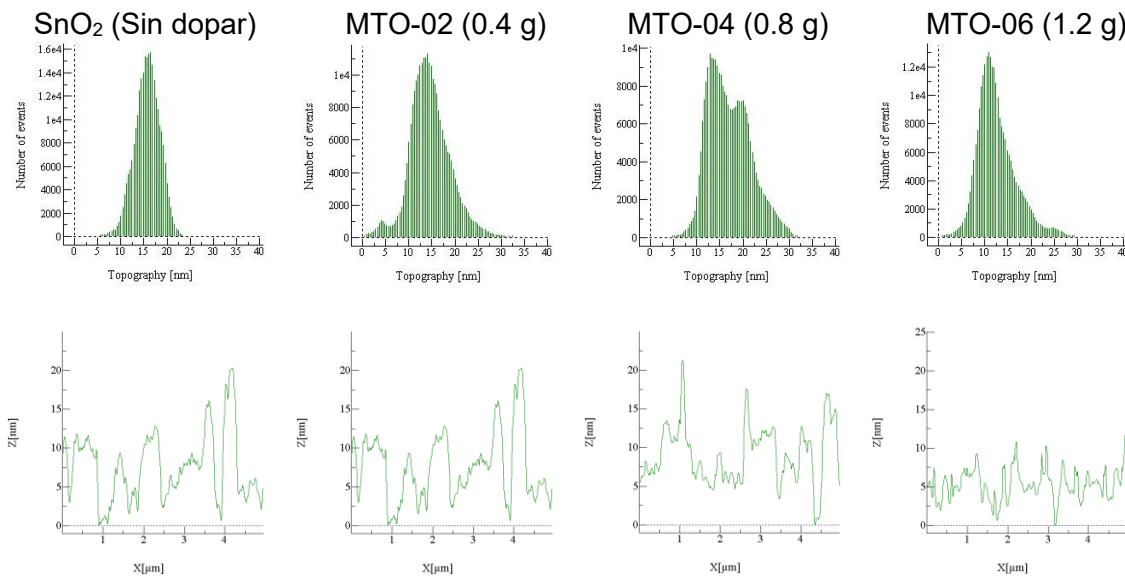


Figura 4.11.- Histograma de rugosidad y rugosidad lineal de películas delgadas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg.

4.1.4.- Caracterización óptica

Los espectros de transmitancia de las películas delgadas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg sobre distintos sustratos se presentan en la Figura 4.12 en el intervalo de longitud de onda de 230 a 1000 nm para vidrio (a) y cuarzo (b). En general, todas las muestras presentan un máximo de transmitancia por encima del 90%. La diferencia en los rangos de medición es debido al borde de absorción del vidrio, ya que este cuenta con un valor de E_g de 4 eV, correspondiente a una longitud de onda de 300 nm. A diferencia del vidrio, el cuarzo cuenta con un valor de E_g de 7 eV correspondiente a aproximadamente 170 nm, por lo que se tiene la posibilidad de realizar mediciones de transmitancia hasta longitudes de onda menores a las del vidrio.

Las muestras depositadas sobre vidrio y cuarzo presentan un rango de transmitancia máxima entre 93 y 95%. La incorporación de átomos de Mg en la estructura cristalina del SnO₂ no genera cambios en la forma del espectro de transmitancia, sin embargo, el dopaje origina corrimientos en estos, los cuales dependen de la cantidad de Mg utilizada durante el depósito. Las películas depositadas con una cantidad ≤ 0.4 g de Mg presentan un corrimiento de su espectro de transmitancia hacia longitudes de onda mayores, comparadas con la muestra de SnO₂ sin dopar, siendo la muestra MTO-02 (0.4 g) la que mayor corrimiento presenta. La incorporación de una mayor cantidad de Mg, es

decir, para muestras depositadas con una cantidad > 0.4 g de Mg se presenta el corrimiento de los espectros de transmitancia hacia longitudes de onda menores, siendo la muestra MTO-06 (1.2 g) la que cuenta con un mayor corrimiento, presentando un espectro con su punto máximo de transmitancia en longitudes de onda menores comparado con las otras muestras dopadas y con la muestra sin dopar.

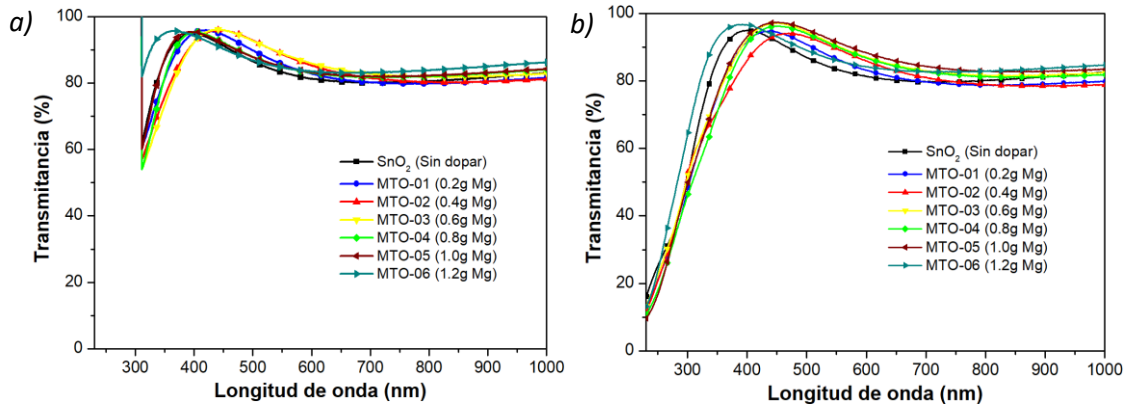


Figura 4.12.- Espectros de transmitancia óptica correspondiente a películas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre a) vidrio y b) cuarzo.

Los corrimientos en los espectros de transmitancia indican una menor o mayor transmitancia en el material, es decir, un corrimiento hacia longitudes de onda mayores/menores disminuye/incrementa el rango total de longitudes de onda que podrán atravesar el material. Visto desde otro punto, se tiene que la incorporación de átomos de Mg modifica los bordes de absorción de las películas delgadas, un corrimiento del borde de absorción hacia longitudes de onda mayores/menores resultará en una mayor/menor cantidad de longitudes de onda absorbidas. Para determinar los cambios en los bordes de absorción se realizó el cálculo de los valores de E_g [46], los cuales se encuentran graficados en la Figura 4.13 en función de la cantidad de Mg utilizada durante el depósito.

La película delgada sin dopar depositada sobre vidrio y cuarzo presentó, para ambos casos, un valor de E_g de 3.6 eV, valor que se le atribuye al SnO₂ [47]. La incorporación de un agente dopante resultó en una variación en el valor de E_g . Las muestras depositadas con una cantidad de Mg ≤ 0.4 g presentan una disminución en el valor de E_g conforme se incrementa la cantidad de dopaje, alcanzando valores de hasta 3.35 y 3.2 eV para la muestra depositada con 0.4 g de Mg sobre vidrio y cuarzo, respectivamente. Las muestras depositadas con una cantidad de Mg > 0.4 g presentan un incremento en el valor de E_g a medida que la cantidad de dopaje se incrementa, alcanzando un valor de 3.85 eV para la

muestra depositada con 1.2 g de Mg, el cual se encuentra por encima de lo obtenido en la película delgada sin dopar.

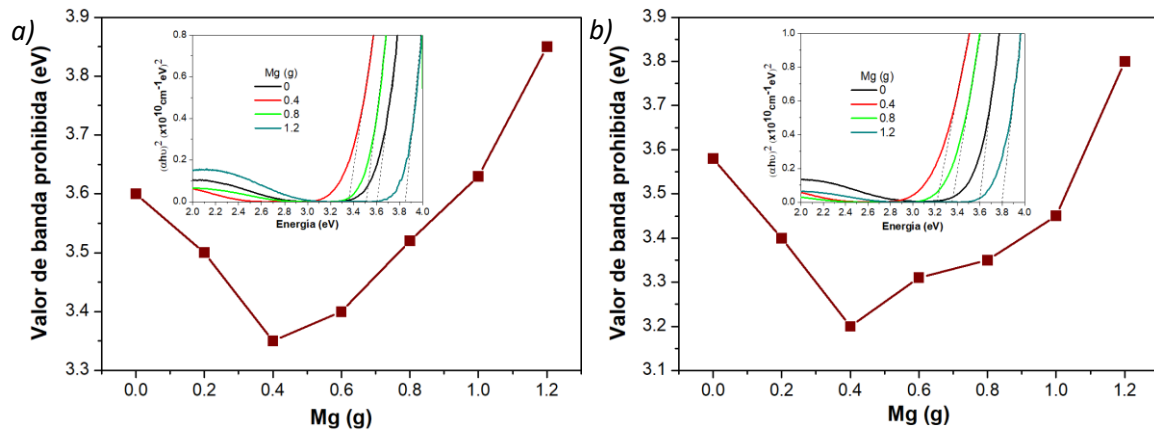


Figura 4.13.- Valores de E_g para películas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre a) vidrio y b) cuarzo.

La variación en los valores de E_g es debido al tipo de incorporación de los átomos dopantes en la estructura cristalina del material receptor. Inicialmente el dopaje de las películas delgadas de SnO₂ incorpora a los átomos de Mg de forma sustitucional, es decir, un átomo de Mg ocupa el lugar de un átomo de Sn, que debido a la diferencia en el número de valencia, 2+ para el Mg y 4+ para el Sn, se generan vacancias de O, los cuales son ocupados por átomos de Sn que se encuentran intersticiales en la red cristalina (ver capítulo 1), los cuales proporcionan las características eléctricas del material debido a la alta cantidad de portadores libres provenientes de estos. El enlace generado entre los átomos de O y los Sn intersticiales reducirán la cantidad de portadores libres, disminuyendo la energía del nivel de Fermi y ocasionando una disminución en el valor de E_g [48]. A partir de la muestra depositada con 0.6 g de Mg se observa que la incorporación de los átomos de Mg en la red cristalina es en su mayoría como átomos intersticiales. Debido a que estos átomos no se encuentran enlazados a ningún otro átomo, proveen sus electrones de valencia como portadores libres, a medida que se incrementa la cantidad de átomos de Mg intersticiales se incrementará proporcionalmente la cantidad de portadores libres, los cuales actuarán con el mismo propósito que los átomos de Sn intersticiales que fueron enlazados con los O a consecuencia de los Mg sustitucionales [11]. El incremento en la cantidad de portadores libres incrementará el valor de la energía en el nivel de Fermi, incrementando el valor de E_g . La variación en los valores de E_g a causa de la cantidad de portadores es conocido como el efecto Burstein Moss, característico de los materiales degenerados [49].

Los espectros de reflectancia de las películas delgadas de SnO₂ sin dopar y dopados con Mg depositados sobre distintos sustratos se presentan en la Figura 4.14 en el intervalo de longitud de onda de 380 a 1000 nm. En general, todas las muestras presentan un máximo de reflectancia por debajo del 25%. La película delgada de SnO₂ sin dopar presentó un máximo de reflectancia en aproximadamente 23%, mientras que, las muestras depositadas con alto contenido de Mg presentaron una disminución en su reflectancia por debajo del 20%.

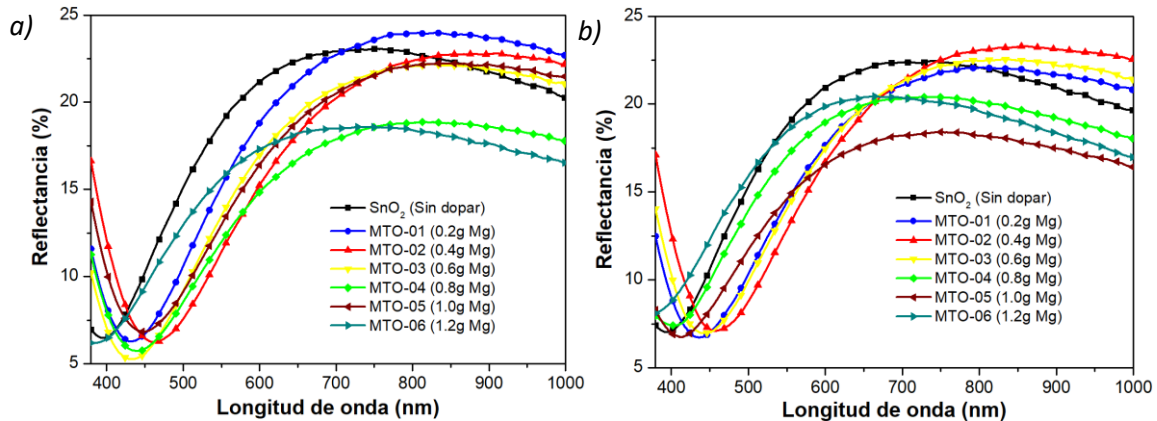


Figura 4.14.- Espectros de reflectancia óptica para películas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg depositadas sobre a) vidrio y b) cuarzo.

Las películas delgadas depositadas con una cantidad de Mg ≤ 0.4 g presentan un corrimiento de sus espectros de reflectancia hacia longitudes de onda mayores, siendo la muestra depositada con 0.4 g de Mg la que mayor corrimiento mostró en comparación con la muestra sin dopar. Las películas depositadas con una cantidad de Mg > 0.4 g presentaron un corrimiento de sus espectros de reflectancia hacia longitudes de onda menores. De igual manera a lo descrito en los espectros de transmitancia, los corrimientos de los espectros determinarán el incremento o disminución del rango de longitudes de onda que serán reflejadas por el material.

4.1.5.- Caracterización eléctrica

Las propiedades eléctricas de las películas delgadas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg se presentan en la Figura 4.15 y Tabla 4.1. Se observa que los valores de resistividad, concentración y movilidad de portadores tienen una estrecha relación con la cantidad de Mg utilizada durante el depósito de las muestras. La película delgada correspondiente a SnO₂ sin dopaje presenta un valor de resistividad de $3.30 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ [50], valor más bajo de resistividad obtenida en este trabajo. La introducción de átomos de Mg en la estructura del SnO₂ genera un incremento de la resistividad en las películas

depositadas con una cantidad de $Mg \leq 0.4$ g; la muestra depositada con 0.2 g de Mg presenta una resistividad de $2.55 \times 10^1 \Omega\text{cm}$, teniendo un ligero incremento comparado con la muestra sin dopaje, posteriormente se observa un incremento considerable en la resistividad de la muestra depositada con 0.4 g de Mg, alcanzando $4.99 \times 10^2 \Omega\text{cm}$. Al incrementar la cantidad de Mg hasta 0.6 g la resistividad disminuye considerable hasta $3.40 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$. Las muestras depositadas con una cantidad de $Mg \geq 0.8$ g presentan un nuevo incremento de la resistividad, la depositada con 0.8 g cuenta con una resistividad de 4.10×10^1 , mientras que las depositadas con 1.0 y 1.2 g presentan valores de resistividad por encima de $4.99 \times 10^2 \Omega\text{cm}$, lo cual se concluyó porque exceden el límite de resolución del equipo de medición.

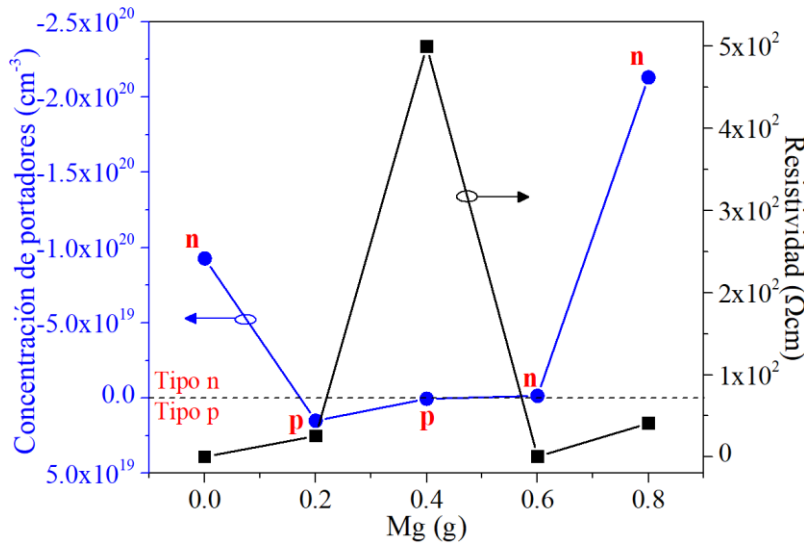


Figura 4.15.- Concentración de cargas y resistividad de películas delgadas de SnO_2 depositadas con 0, 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 g de Mg.

La concentración de portadores fue medida, además se determinó el tipo de semiconductor (n o p) que se obtiene de acuerdo con la cantidad de Mg utilizado durante el depósito. La muestra de SnO_2 sin dopar presenta una concentración de portadores de $-9.27 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, semiconductor tipo n , indicado por su signo. La introducción de Mg en la estructura del SnO_2 cambia el tipo de semiconductor, pasando de n a p , además disminuye la concentración de portadores, obteniendo 1.50×10^{19} y $4.96 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para muestras depositadas con 0.2 y 0.4 g, respectivamente [51]. Las muestras depositadas con $Mg \geq 0.6$ g presentan un nuevo cambio en el tipo de semiconductor, pasando de p a n , además incrementan su concentración de portadores, alcanzando -1.54×10^{18} y $-2.13 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ en las muestras depositadas con 0.6 y 0.8 g de Mg, respectivamente.

Los valores de movilidad presentados corresponden a las cargas mayoritarias, es decir huecos para las muestras tipo p y electrones para las muestras tipo n . Se observa que para cada tipo de carga la movilidad mantiene una relación inversa con la concentración, un incremento en la concentración resulta en una disminución de la movilidad de las cargas, por el contrario, una disminución en la concentración generará un incremento en la movilidad. Ambos comportamientos pueden observarse en las muestras con conducción tipo n , la muestra sin dopaje y la depositada con 0.6 g de Mg presentan una concentración de portadores de -9.27×10^{19} y $-1.54 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente, esta disminución en la cantidad de portadores libres resulta en un incremento en la movilidad, pasando de 3.30×10^{-1} a $3.40 \times 10^{-1} \text{ m}^2/\text{Vs}$, por otro lado la muestra depositada con 0.8 g cuenta con una concentración de $-2.13 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, valor que es mayor comparado con lo presentado por la muestra depositada con 0.6 g, este incremento en la concentración resulta en una disminución de la movilidad, reduciéndose hasta $7.05 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$.

Tabla 4.1.- Parámetros eléctricos de películas delgadas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg.

Gramos de Mg	Concentración de portadores (cm⁻³)	Movilidad (m²/Vs)	Resistividad (Ωcm)	Tipo de semiconductor
0	-9.27×10^{19}	2.04×10^{-1}	3.30×10^{-1}	n
0.2	1.50×10^{19}	1.60×10^{-2}	2.55×10^1	p
0.4	4.96×10^{17}	2.50×10^{-2}	4.99×10^2	p
0.6	-1.54×10^{18}	1.193×10^1	3.40×10^{-1}	n
0.8	-2.13×10^{20}	7.05×10^{-4}	4.10×10^1	n
1.0	-----	-----	-----	-----
1.2	-----	-----	-----	-----

Las variaciones de las propiedades eléctricas de las muestras se encuentran estrechamente relacionadas con la forma de incorporación de los átomos de Mg en la estructura del SnO₂. La muestra sin dopar adquiere sus propiedades eléctricas a través de las cargas libres provenientes de los estaños intersticiales. De acuerdo con las mediciones de composición química, la incorporación de átomos de Mg en la estructura de la muestra depositada con 0.2 g de Mg se realiza en su mayoría de forma sustitucional, lo cual reduce considerablemente la cantidad de estaños intersticiales, esto debido al incremento de las cantidades de vacancias de oxígeno, este comportamiento reduce los electrones libres que provenían de los estaños intersticiales e incrementa considerablemente la cantidad de huecos libres, convirtiéndose en la carga libre principal y haciendo al material un semiconductor tipo p . Al incrementar a 0.4 g la cantidad de Mg en el depósito se observa que los átomos de Mg tienden a integrarse en la estructura de forma sustitucional e intersticial en proporciones similares, este comportamiento tiende a igualar la cantidad de

vacancias de oxígeno y Mg intersticiales, esto se refleja en la cantidad de electrones y huecos libres, los cuales se mantienen similares, siendo en esta ocasión que la cantidad de huecos sea mayor, manteniendo las características del semiconductor, pero con una concentración de portadores menor a la presentada por la muestra depositada con 0.2 g de Mg. Para las muestras depositadas con $Mg \geq 0.6$ g se observa que los átomos de Mg tienen una preferencia a integrarse a la estructura en forma intersticial, este comportamiento resulta en la presencia de una cantidad considerablemente mayor de electrones libres comparada con la cantidad de huecos, haciendo que las muestras adquieran características de semiconductores tipo n . El incremento observado en la concentración de portadores en las muestras depositadas con $Mg \geq 0.6$ g es debido al incremento de la cantidad de átomos de Mg que se integran al incrementar la cantidad de Mg durante el depósito, lo cual puede observarse en la gráfica de composición atómica.

4.2.- CELDA SOLAR

4.2.1.- Optimización de dopaje

Las muestras de SnO₂ sin dopar y las dopadas con Mg fueron aplicadas como capa ventana en celdas solares de película delgada. Para comprender el efecto del Mg en las propiedades de las celdas solares se fabricaron dispositivos variando únicamente la cantidad de Mg durante el depósito de la capa ventana, manteniendo constantes los otros parámetros de fabricación. Los parámetros J-V de seis celdas de área pequeña (0.13 cm²) para cada cantidad de Mg utilizada durante el depósito se presentan en la Figura 4.16. Los parámetros son presentados en cuartiles, lo cual permite analizar la reproducibilidad o variación que se tiene entre las diferentes celdas correspondientes a un mismo valor de Mg. El valor promedio, valor mínimo y valor máximo de cada parámetro para cada cantidad de Mg son presentadas como una figura cuadrada, un asterisco inferior y un asterisco superior, respectivamente.

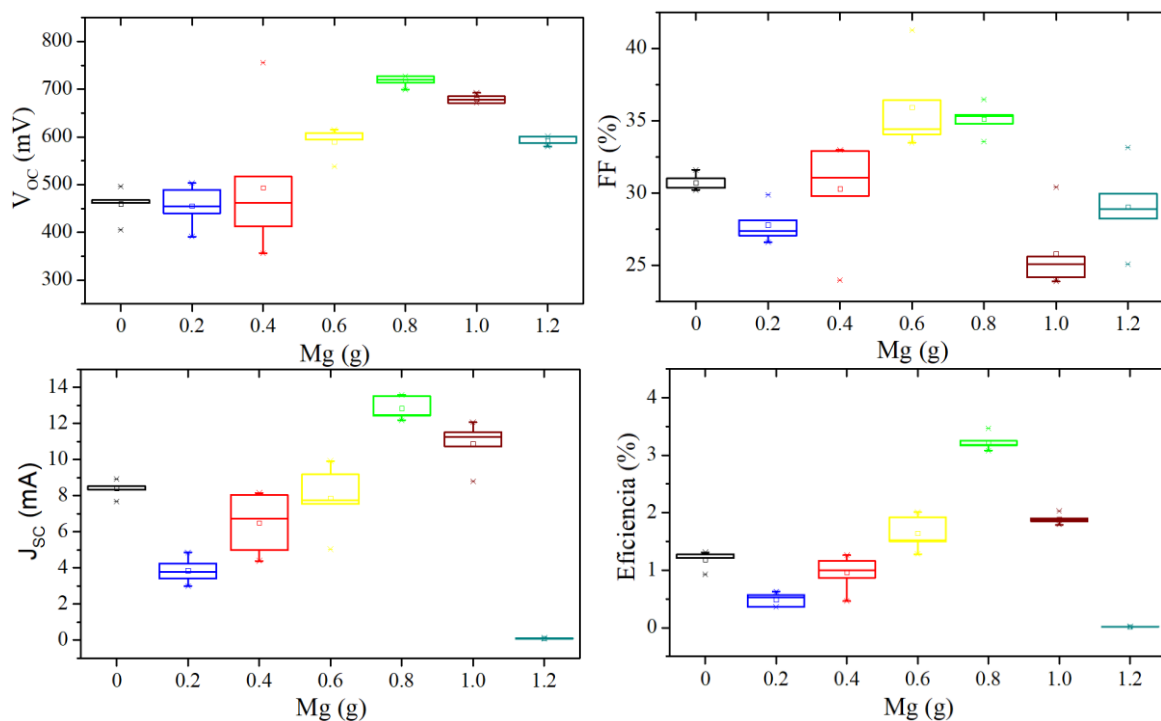


Figura 4.16.- Parámetros J-V de celdas fabricadas con películas delgadas de SnO₂ sin dopar y dopadas con Mg como capa ventana.

Todos los parámetros de las celdas presentan una disminución al utilizarse 0.2 g de Mg durante el depósito de la capa ventana comparados con las celdas construidas con SnO₂ sin dopaje, posteriormente se observa una mejora en las propiedades de las celdas conforme la cantidad de Mg incrementa hasta 0.8 g, alcanzando eficiencias de conversión

promedio de 3.4%, con un máximo de 3.54%, valores superiores incluso a los presentados por la celda construida con SnO₂ sin dopaje. Un incremento mayor en la cantidad de Mg durante el depósito de la capa ventana resulta en una nueva disminución de las propiedades.

La variación entre los valores obtenidos para un parámetro correspondiente a una misma cantidad de Mg se determina mediante la separación que existe entre los cuartiles, una menor separación corresponde a una variación menor, mientras que una mayor separación es el resultado de valores distantes o con alta variación. Los cuartiles de las celdas con capa ventana depositada con 0.2, 0.4 y 0.6 g de Mg son los que presentan una separación mayor en todos los parámetros, siendo más notorio en los parámetros de la celda construida con 0.4 g de Mg. De acuerdo con las mediciones eléctricas, estas muestras son las que presentan una menor concentración de cargas, siendo la depositada con 0.4 g de Mg la que menor concentración de cargas tiene, esta característica puede estar generando la variación de valores entre las seis celdas depositadas con las mismas condiciones ya que debido a la baja concentración de cargas basta con una pequeña variación o falta de homogeneidad en la película para tener estas variaciones en los valores, de igual forma el contacto con las capas inferior y superior, FTO y CdTe, respectivamente puede generar difusión de elementos, lo cual es un comportamiento normal, sin embargo para estos casos debido a que la concentración de cargas es menor posiblemente esta difusión si esté afectando en el comportamiento de la capa y consecuentemente de la celda. Las muestras restantes presentan una variación menor, lo cual comprueba la homogeneidad en las películas y la reproducibilidad del trabajo.

La variación de las propiedades eléctricas explica el comportamiento de los parámetros de las celdas dependiendo de la cantidad de Mg utilizado en el depósito de la capa ventana. La compensación observada en la caracterización eléctrica cuando se pasa de 0 a 0.2 g de Mg disminuye los valores de Voc, posiblemente por la reducción del nivel de Fermi de la película con material dopado. Por otro lado, el dopaje al incrementar la cantidad de Mg aumenta nuevamente los valores de Voc, lo cual está asociado con el incremento de los valores del nivel de Fermi y al correspondiente corrimiento de la banda de conducción, sin embargo, para las muestras con cantidades de Mg más grandes (1.0 y 1.2 g) los valores de Voc y FF disminuyen nuevamente, probablemente debido a un corrimiento excesivo de la banda de conducción. Por otro lado, la corriente se ve afectada

principalmente por la optimización de los valores de resistividad y el valor de E_g de las películas.

Los dispositivos fabricados con 0.6 y 0.8 g de Mg presentan parámetros superiores a la celda fabricada con SnO_2 sin dopar, siendo la depositada con 0.8 g de Mg la que presenta mejores parámetros. A pesar de que cuenta con un valor de E_g similar se pueden observar otras características en las cuales se tienen variaciones importantes, las cuales posiblemente son las encargadas de mejorar los dispositivos fabricados. La muestra depositada con 0.6 g de Mg tiene un valor considerable en la movilidad de sus cargas, mientras la depositada con 0.8 g de Mg tiene un valor elevado en la concentración de cargas, además ambas presentan una superficie y estructura que posiblemente esté interaccionando de mejor forma con la película de CdTe, debido al tamaño de grano y la composición del material, estas características eléctricas, morfológicas, estructurales y químicas pueden generar mejores condiciones para que la creación y recolección de cargas se realice de mejor forma en los dispositivos que se fabrican con MTO (0.6 y 0.8 g de Mg), comparados con la estructura fabricada con SnO_2 sin dopar.

4.2.2.- Optimización de espesor de CdTe y clorinado.

El clorinado es un proceso necesario para mejorar el funcionamiento de las celdas solares de CdTe, este consiste en la aplicación de CdCl_2 sobre la superficie del CdTe, posteriormente se aplica a la muestra un tratamiento térmico, que suele realizarse a temperaturas comprendidas entre 350 y 450°C durante 20-60 minutos en condiciones atmosféricas. Los parámetros del proceso dependen de las características del material o estructura al que se está aplicando, razón por la cual es necesario realizar pruebas variando los diferentes parámetros durante el proceso de clorinado.

La capa ventana depositada con 0.8 g de Mg fue aplicada en celdas solares de película delgada para analizar el efecto del espesor de la capa absorbente (CdTe) y el proceso utilizado para su activación (clorinado). Con la finalidad de determinar la relación óptima entre el espesor de la capa absorbente y las características de su correspondiente clorinado, se fabricaron dispositivos a los cuales se les varió el tiempo de depósito del CdTe, y las características del tratamiento termoquímico utilizado durante del proceso de clorinado, manteniendo constantes los otros parámetros de fabricación.

La Figura 4.17 presenta los parámetros eléctricos correspondientes a celdas cuya capa absorbente fue depositada durante 40 (verde), 30 (rojo) y 20 minutos (azul). El tiempo del tratamiento térmico como parte del clorinado para cada muestra se observa en el eje horizontal (20, 30 o 40 minutos). Para cada tiempo de tratamiento térmico se probaron dos diferentes cantidades de CdCl_2 , las figuras de cada color en tono claro representan muestras clorinadas con 4 gotas, mientras que un color con tono oscuro representa una muestra clorinada con 10 gotas de CdCl_2 .

El CdTe depositado por Sputtering comúnmente cuenta con tamaños de grano menores al depositado por técnicas como el CSS, el clorinado puede suprimir estas deficiencias mejorando los parámetros eléctricos de las celdas depositadas por Sputtering, ya que modifica las características estructurales del material mediante la recristalización, lo cual genera un crecimiento en el tamaño de grano. Se sabe que el CdTe presenta un crecimiento columnar que deja una gran cantidad de límites de grano perpendiculares al sustrato, lo cual limita el libre flujo de las cargas, la aplicación del clorinado ayuda a la pasivación superficial y de las fronteras de grano, mejorando la conductividad del material. Además, el clorinado funge como un proveedor de átomos dopantes, incrementando la concentración de cargas en el CdTe.

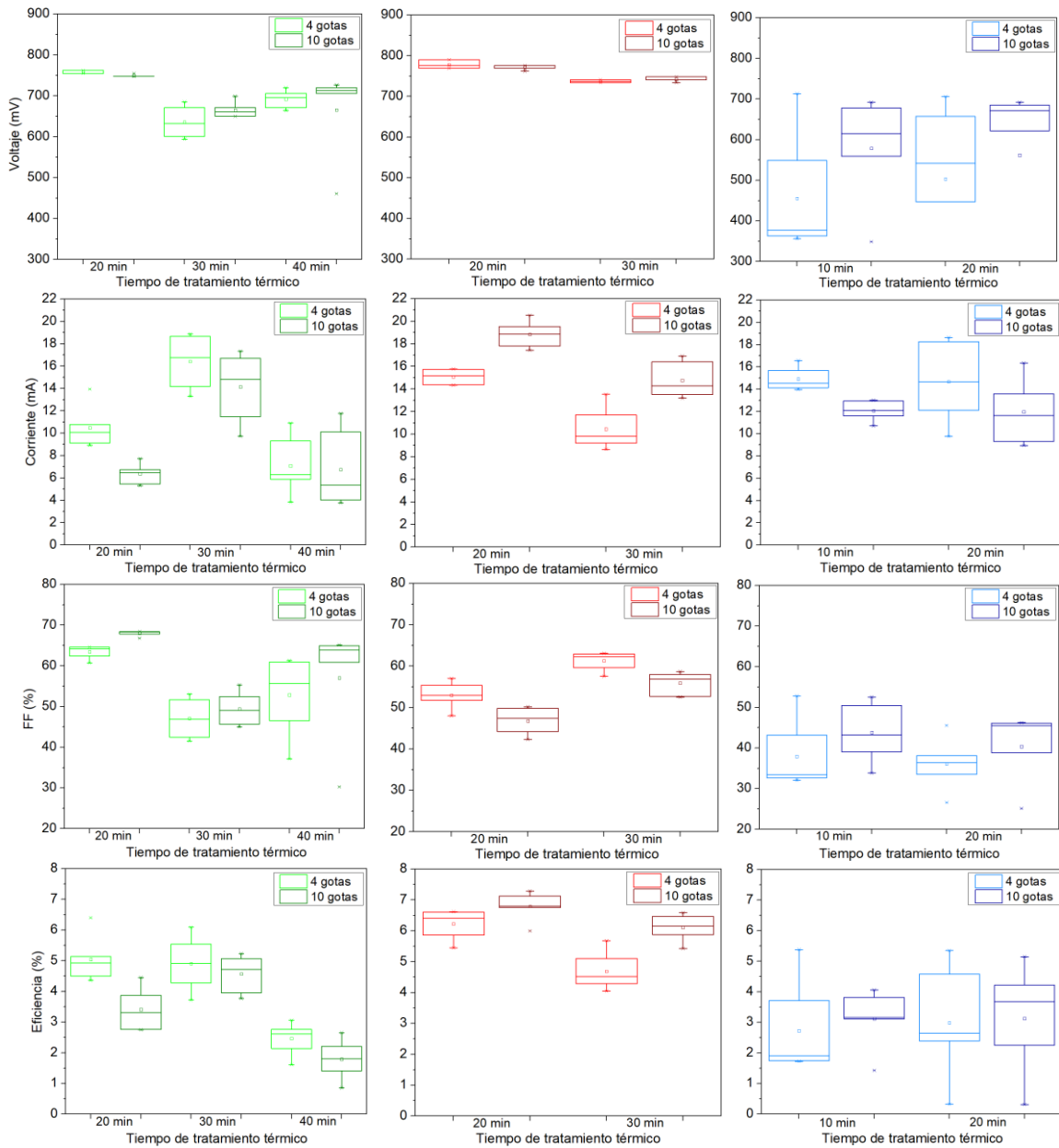


Figura 4.17.- Parámetros J-V de celdas fabricadas con CdTe depositado por 40 (verde), 30 (rojo) y 20 minutos (azul) con variación en las condiciones de los tratamientos termoquímicos correspondientes al clorinado.

La celda solar con mejor eficiencia obtenida al estudiar la variación de Mg en la capa ventana (Fig. 4.16) puede ser comparada con las fabricadas con CdTe depositada por 40 min (verde), ya que el tiempo de tratamiento térmico como parte del clorinado es la única variante realizada durante su fabricación. La primera tuvo un tratamiento térmico durante 5 minutos, mientras que las presentadas en la Figura 4.17 se trataron térmicamente durante 20, 30 o 40 minutos. Se observa una mejora de los parámetros eléctricos en las muestras cuyo clorinado fue realizado por 20 o 30 minutos comparadas con la tratada por 5 minutos, esto puede deberse a que el uso de un tiempo más prolongado permitió que el CdCl_2 tenga

una difusión más profunda y uniforme. Por otro lado, se observa que la muestra tratada térmicamente por 40 minutos presenta parámetros incluso menores que la tratada por 5 minutos, esto puede deberse a que el tiempo de tratamiento utilizado sea demasiado, haciendo que la incorporación de CdCl_2 sobrepase el punto en el cual es beneficioso, generando problemas como el incremento de la resistividad en el CdTe o una falta de uniformidad en la distribución del CdCl_2 .

Los resultados obtenidos para las muestras tratadas térmicamente con 20 y 30 minutos determinan que estos tiempos son los que posiblemente puedan utilizarse para obtener celdas solares con parámetros adecuados. Con la finalidad de optimizar y comprobar si estas condiciones de fabricación son los óptimos se realizaron pruebas con celdas fabricadas con las mismas condiciones que las utilizadas en las celdas con CdTe depositada por 40 minutos (verde), solamente reduciendo el tiempo de depósito del CdTe a 30 minutos (rojo).

En general los parámetros eléctricos correspondientes a estas celdas (rojo) mejoraron comparadas con las celdas fabricadas con CdTe depositado por 40 min (verde), los valores entre celdas fabricadas con las mismas condiciones muestra poca variación, lo cual se determina por la separación entre los cuartiles, esto se relaciona con un clorinado uniforme, no se tiene una diferencia considerable entre la celda tratada por 20 minutos y la tratada por 30 minutos, sin embargo la primera presenta parámetros ligeramente mayores posiblemente porque 30 minutos sería un tiempo mayor al óptimo del tratamiento térmico para una estructura con estas características.

Con la finalidad de comparar las dos condiciones descritas anteriormente se fabricaron celdas con películas delgadas de CdTe depositadas durante 20 min (azul), además se utilizaron tratamientos térmicos de 10 y 20 minutos como parte del proceso de clorinado, la reducción del tiempo del tratamiento térmico se realizó debido a que resultados anteriores indican que al reducir el tiempo de depósito de la película de CdTe no se debe utilizar un tiempo prolongado de tratamiento térmico, ya que el clorinado empieza a generar problemas. Se observa que los parámetros de las celdas con CdTe depositado por 20 minutos (azul) presentan una separación considerable entre sus cuartiles, lo cual significa que existe una alta variación en sus parámetros, aun cuando las celdas fueron fabricadas bajo las mismas condiciones. Posiblemente un tiempo de depósito de 20 minutos no es suficiente para tener una película delgada de CdTe compacta y uniforme, lo cual resulta en

variaciones en el espesor de la muestra, y al momento de ser utilizado en la estructura de la celda solar genera estas variaciones en los valores de parámetros eléctricos.

Se determina que la cantidad de gotas de CdCl_2 utilizadas durante el proceso de clorinado no tiene relevancia considerable en los resultados obtenidos, por el contrario, el tiempo de depósito del CdTe y el tiempo de tratamiento térmico influyen directamente en los parámetros eléctricos de las celdas. Para este trabajo se consideran como condiciones óptimas para fabricar celdas solares MTO/CdTe con buenas propiedades una película delgada de CdTe depositada durante 30 minutos y un clorinado realizado con 10 gotas de CdCl_2 con tratamiento térmico durante 20 minutos.

4.2.3.- Análisis de celda récord

Se optimizaron los parámetros del proceso para fabricar la celda con capa ventana depositada con 0.8 g de Mg. La curva densidad de corriente-voltaje ($J - V$) de la celda solar optimizada y sus parámetros se muestran en la Figura 4.18. La celda solar presentó valores de $J_{sc} = 20.79 \text{ mA/cm}^2$ y $V_{oc} = 0.776 \text{ V}$ alcanzando una eficiencia del 8.23%. Se puede observar un alto valor de V_{oc} comparado con dispositivos que utilizan una película de SnO_2 sin dopar como capa ventana [52] [53], infiriendo una mejora en el acoplamiento MTO/CdTe frente a SnO_2/CdTe .

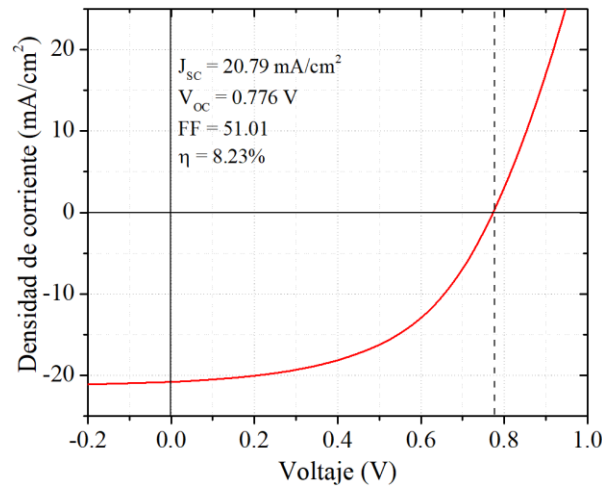


Figura 4.18.- Parámetros $J-V$ de celda récord fabricada en este trabajo.

A partir de las características $J - V$ de la celda solar MTO/CdTe medidas en oscuridad y bajo iluminación se pueden obtener más datos sobre los fenómenos físicos que afectan al rendimiento del dispositivo. La celda solar puede describirse mediante una ecuación exponencial general del diodo simple (Ec. 4.2) [54].

$$J = J_0 \exp\left[\frac{q}{AkT}(V - RJ)\right] + GV - J_L \quad (4.2)$$

donde J_0 es la corriente de saturación, A es el factor de idealidad del diodo, R la resistencia en serie y G la conductancia. Se utilizó el análisis sugerido por *Hegedus y Shafarman* [54], en donde se utiliza un gráfico $\frac{dJ}{dV}$ vs V para obtener el valor G , el ajuste lineal de $\frac{dV}{dJ}$ vs $(J + J_{sc})^{-1}$ para obtener R y A , y el ajuste lineal de $(J + J_{sc} - GV)$ vs $(V - RG)$ para obtener A y J_0 , la Figura 4.19 presenta las gráficas correspondientes a cada uno de los parámetros, cuyos valores obtenidos para la celda solar MTO/CdTe se muestran en la Tabla

4.2, no se encontraron variaciones importantes en la curva simulada utilizando la Ec. 4.2 (con los parámetros J_0 , A , R y G calculados) al compararla con la curva experimental.

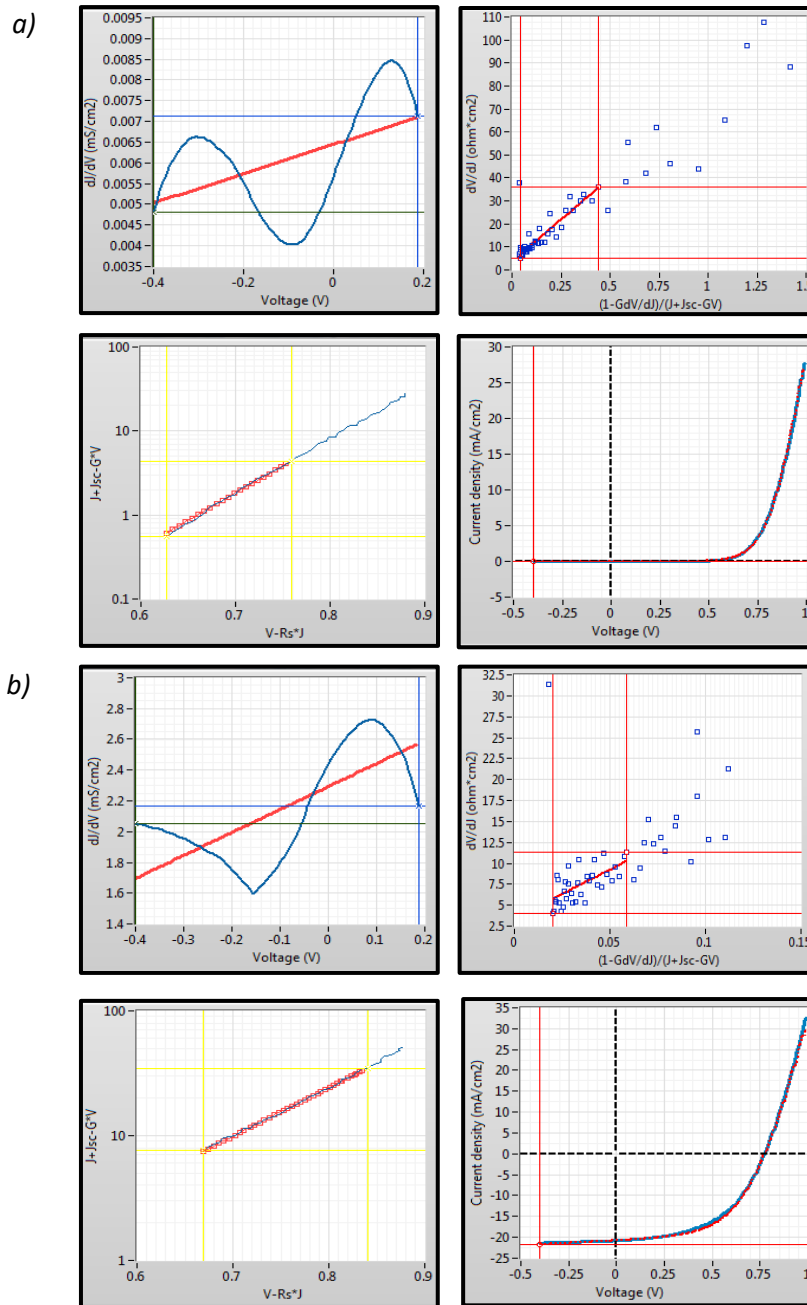


Figura 4.19.- Parámetros característicos J-V de celda récord medidos a oscuras e iluminada.

Tabla 4.2.- Parámetros característicos J-V de celda récord medidos a oscuras e iluminada

Parameter	A	J_0 (mA/cm ²)	G (mS/cm ²)	R_s (Ω cm ²)
Value	1.8	2×10^{-6}	0.2	4.5

Los parámetros calculados se compararon con los obtenidos en celdas solares de CdTe de alta eficiencia [55]. Los valores obtenidos a excepción de G no son óptimos, un alto factor de idealidad A se asocia a la existencia de trampas en la región de agotamiento debido al tunneling [56], además indican recombinación vía trampas Shockley-Read-Hall (SRH) y banda-banda en las zonas bulk del dispositivo [57], por otro lado, el valor de R , que limita el flujo óptimo de electrones hacia el exterior del dispositivo [58], puede generar pérdidas, ya que no es lo suficientemente bajo como para ser despreciable. Estas condiciones provocan un funcionamiento ineficiente del dispositivo, que presenta pérdidas en sus parámetros, como el bajo valor de J_{SC} observada en la curva $J - V$ presentada en la Figura 4.18.

El espectro de eficiencia cuántica externa (EQE) de la celda MTO/CdTe se presenta en la Figura 4.20 en el rango de longitudes de onda de 300-900 nm. La razón entre la EQE y la eficiencia cuántica interna (IQE) se describe mediante la Ec. 4.3 [59]:

$$EQE(\lambda) = (1 - R(\lambda))IQE(\lambda) \quad (4.3)$$

Utilizando la reflexión del dispositivo ($R(\lambda)$), se corroboró el valor de J_{SC} para la celda MTO/CdTe, obteniendo un área bajo la curva EQE de 20.85 mA/cm².

Se realizó un análisis detallado del espectro EQE para determinar posibles pérdidas en el dispositivo causantes del bajo valor de J_{SC} . El espectro EQE muestra una absorción del dispositivo a partir de 320 nm y una pendiente hasta 400 nm, que se atribuye a la absorción de las películas FTO y MTO, y a la transición MTO/CdTe, lo cual puede corroborarse en las curvas de transmitancia presentadas en la Figura 4.12.

La absorción de la película de CdTe se observa en el rango de 400 a 800 nm, las pérdidas en esta región pueden deberse a la contribución de efectos ópticos y eléctricos del dispositivo. Las pérdidas ópticas están formadas por la reflexión en la superficie frontal, que se representa como una franja a lo largo de todas las longitudes de onda y es responsable de limitar hasta 0.9 los valores de EQE [60], por otro lado, está la absorción del sustrato, que se ha encontrado que se reduce cuando se utiliza una película de FTO como TCO sobre vidrio [61].

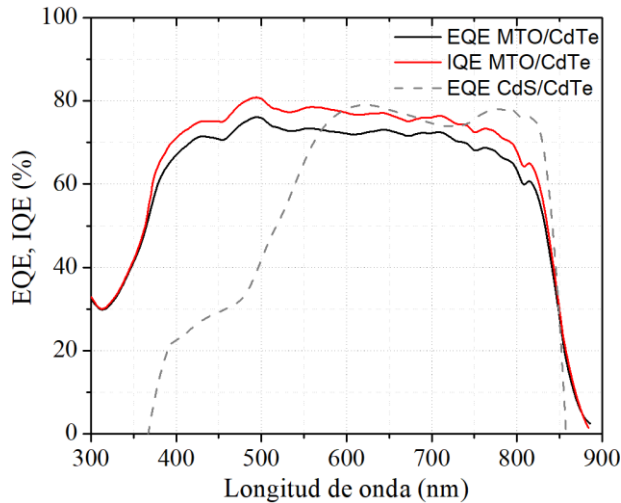


Figura 4.20.- EQE e IQE de celda récord comparada con EQE de celda CdS/CdTe.

Las pérdidas eléctricas son causadas por la recombinación de cargas en el dispositivo, las cuales surgen en primer lugar por el acoplamiento físico entre los semiconductores, debido a las diferencias en las propiedades estructurales, lo cual incrementa la recombinación en el volumen del dispositivo, y en segundo lugar el alto dopaje de MTO, lo cual crea una alta cantidad de impurezas dentro de la región de agotamiento que están relacionadas con la recombinación vía Tunneling.

Por otro lado, la región de la longitud de onda roja (780 nm - 880 nm) presenta un pequeño desplazamiento hacia longitudes de onda más pequeñas respecto a las celdas solares CdS/CdTe tradicionales, este comportamiento puede observarse principalmente en celdas solares CdTe de película muy fina, donde los fotones pueden atravesar la película y ser absorbidos cerca del contacto posterior. Se deduce que el CdS es capaz de disminuir la energía de los fotones de alta energía evitando este corrimiento del espectro, mientras que el MTO no.

En general, se puede observar que la EQE de la celda MTO/CdTe es más amplia que la correspondiente a una celda tradicional de CdS/CdTe, la cual tienen una caída en aproximadamente 500 nm debido a la E_g del CdS (2,54 eV), lo que implica un potencial mayor para la unión MTO/CdTe.

CONCLUSIONES

- Es posible obtener películas delgadas de SnO₂ dopadas con diferente concentración de Mg por la técnica RF-Sputtering utilizando un blanco único de Sn y virutas de Mg reduciendo los insumos necesarios al obtenerse por otros métodos.
- La cantidad de dopaje y las propiedades del material están estrechamente relacionadas con el número de virutas, lo que resulta en un proceso altamente controlado.
- La cristalinidad de las películas delgadas se modifica mediante la variación del dopaje, un incremento en la cantidad de Mg resulta en una pérdida de cristalinidad.
- El proceso utilizado permite dopar las películas de SnO₂ con Mg hasta en un 23%, con lo cual es posible obtener materiales con diferentes propiedades dependiendo de las necesidades y aplicaciones.
- Las películas delgadas obtenidas son uniformes, compactas, y sin huecos.
- Los espectros de transmitancia presentan una transmitancia por arriba de 90% y valores de E_g entre 3.2 y 3.8 eV, haciendo a este material óptimo para aplicación como capa ventana, reduciendo la absorción de luz visible, en comparación con otros materiales comúnmente utilizados para esta aplicación.
- La resistividad eléctrica de las muestras cambió de 10⁻¹ a 10² Ωcm, con la variación de Mg es posible obtener películas delgadas con alta movilidad, alta concentración de portadores e incluso modificar el tipo de semiconductor, *n* o *p*.
- La muestra depositada con 0.8 g de Mg presentó las propiedades adecuadas para ser utilizada como capa ventana en una celda solar con estructura FTO/MTO/CdTe/Cu/Mo.
- Las celdas solares de MTO/CdTe eliminan la necesidad de la capa transparente de alta resistividad (HRT), utilizada habitualmente como barrera para evitar la difusión de materiales entre el contacto frontal y la capa ventana.
- Optimizando el espesor del CdTe y el proceso del tratamiento termoquímico es posible fabricar celdas MTO/CdTe que cuenten con J_{SC} de 20.79 mA/cm², V_{OC} de 0.776 V y una eficiencia del 8.23%.
- Los resultados indican que se pueden obtener películas delgadas de MTO de alta calidad con aplicación como capa ventana en celdas solares mediante la metodología desarrollada en este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] P. Kelly y R. Arnell, «Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications.,» *Vacuum*, vol. 56, pp. 159-172, 2004.
- [2] R. L. Efrain, «Las películas delgadas y sus aplicaciones en óptica,» *Revista Mexicana de Física*, vol. 32, nº 4, pp. 601-612, 1986.
- [3] E. Nieto, I. Fernández y P. M. C. Durán, «Películas delgadas: fabricación y aplicaciones,» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Arganda del Rey. Madrid*, pp. 245-258, 1994.
- [4] A. Rockett, «The Materials Science of Semiconductors,» *USA: Springer*, 2008.
- [5] D. A. Shaaban, «Basics of Solid State Electronics,» *Faculty of Engineering – Port Said University Dept. of Electrical Engineering Electronics and Communications Section.*, 2000.
- [6] I. J. Pinochet, «Los Semiconductores y sus Aplicaciones,» *Pontificia Universidad Católica de Chile. Facultad de Física. Física de Sólidos.*, 2001.
- [7] Z. Dilli, «Intrinsic and Extrinsic Semiconductors, Fermi-Dirac Distribution Function, the Fermi level and carrier concentrations,» *ENEE*, 2009.
- [8] COIT, «Energía solar fotovoltaica,» *Colegio especial de ingenieros en telecomunicaciones. Grupo de nuevas actividades profesionales. Madrid.*, 2007.
- [9] G. Gordillo, «Conversion fotovoltaica de la energía solar,» *Revista académica colombiana de ciencias*, vol. 22, nº 83, pp. 203-211, 1998.
- [10] V. M. Tufiño, P. G. Contreras, A. M. Albor y T. M. González, «Celdas solares de heterounión de CdS/CdTe. Parte 2. Celdas solares procesadas por las técnicas de erosión catódica magneto-planar y GREG,» *Revista Mexicana de Física*, vol. 45, nº 1, pp. 61-66, 1999.
- [11] Ç. Kiliç y A. Zunger, «Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂,» *Physical Review Letters*, vol. 88, nº 9, pp. 095501 (1-4), 2002.
- [12] H. P. Dang, V. H. Le y T. Le, «Determination of the optimum annealing temperature and time for indium-doped SnO₂ films to achieve the best p-type conductive property,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 696, nº 5, pp. 1314-1322, 2017.
- [13] A. Chaparadza y S. B. Ranavare, «Towards p-type conductivity in SnO₂ nanocrystals through Li doping,» *Nanotechnology*, vol. 21, pp. 035708 (1-8), 2010.
- [14] J. B. Varley, A. Janotti y C. G. Van de Walle, «Group-V impurities in SnO₂ from first-principles calculations,» *Physical Review B*, vol. 81, pp. 245216 (1-7), 2010.

- [15] D. Iskenderoglu y H. Guney, «Effect of Mg dopant on SnO₂ thin films grown by spray pyrolysis technique,» *Modern Physics Letters B*, vol. 33, nº 4, 2019.
- [16] A. E. Delahoy, X. Tan, A. Saraf, P. Patra, S. Manda, Y. Chen, K. Velappan, B. Siepchen, S. Peng y K. K. Chin, «A New TCO/ window buffer Front Stack for CdTe Solar Cells and its Implementation,» de *IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, Washington, DC, 2017.
- [17] P. Wu, B. Zhou y W. Zhou, «Room-temperature ferromagnetism in epitaxial Mg-doped SnO₂ thin films,» *Applied Physics Letters*, vol. 100, pp. 182405 (1-4), 2012.
- [18] S. Deepa, J. Anisha, S. Benoy y T. Boben, «Gas Sensing Properties of Magnesium Doped SnO₂ Thin Films in Relation to AC Conduction,» *AIP Conference Proceedings*, vol. 1576, nº 49, pp. 49-51, 2014.
- [19] B. Zhou, P. Wu y W. Zhou, «Tunable bandgap and ferromagnetism in sputtered epitaxial Sn_{1-x}Mg_xO₂ thin films,» *Applied Physics Letters*, vol. 101, pp. 182406 (1-5), 2012.
- [20] H. He, Z. Xie, Q. Li, J. Li y Q. Zhang, «Novel p-type conductivity in SnO₂ thin films by Mg doping,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 714, pp. 258-262, 2017.
- [21] X. Li, R. Deng, Y. Li, B. Yao, Z. Ding, J. Qin y Q. Liang, «Effect of Mg doping on optical and electrical properties of SnO₂ thin films: An experiment and first-principles study,» *Ceramics International*, vol. 42, p. 5299–5303, 2016.
- [22] P. Shajira, M. J. Bushiri, B. B. Nair y V. G. Prabhu, «Energy band structure investigation of blue and green light emitting Mg doped SnO₂ nanostructures synthesized by combustion method,» *Journal of Luminescence*, vol. 145, pp. 425-429, 2014.
- [23] T. Al-Dhahir y K. A. Alsoltani, «Effect of Doping by Mg on the Optical and Structural Properties of SnO₂ Nanoparticles,» *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*, vol. 2, nº 10, pp. 857-863, 2015.
- [24] B. Skariah, J. Naduvath y B. Thomas, «Effect of long term ageing under humid environment on the LPG sensing properties and the surface composition of Mg-doped SnO₂ thin films,» *Ceramics International*, vol. 42, pp. 7490-7498, 2016.
- [25] L. Xiong, M. Qin, G. Yang, Y. Guo, H. Lei, Q. Liu, W. Ke, H. Tao, P. Qin, S. Li, H. Yub y G. Fang, «Performance enhancement of high temperature SnO₂-based planar perovskite solar cells: electrical characterization and mechanism understanding,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, nº 21, pp. 8374-8383, 2016.
- [26] Y. Takano y K. Oyaizu, «Fabrication of SnS-MgSnO heterojunction solar cells using vacuum thermal evaporation and sol-gel method,» *Materials Letters*, pp. 414-417, 2018.
- [27] S. Lan, W. Zheng, S. Yoon, H. Hwang, J. Won Kim, D.-W. Kang, J.-W. Lee y H.-K. Kim, «Defect Passivation of Low-Temperature-Sputtered Tin Oxide Electron Transport

Layers through Magnesium Doping for Perovskite Solar Cells,» *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 5, p. 14901–14912, 2022.

- [28] S. M. Ali, S. T. Hussain, S. A. Bakar, J. Muhammad y N. u. Rehman, «Effect of doping on the Structural and Optical Properties of SnO₂ Thin Films fabricated by Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition,» *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 439, pp. 012013 (1-10), 2013.
- [29] N. Mazumder, A. Bharati, S. Saha, D. Sen y K. Chattopadhyay, «Effect of Mg doping on the electrical properties of SnO₂ nanoparticles,» *Current Applied Physics*, vol. 12, pp. 975-982, 2012.
- [30] K. P. y A. R., «Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,» *Vacuum*, vol. 56, pp. 159-172, 2000.
- [31] S. Holler y Nieman., «Principios de análisis instrumental (5^o ed.),» *Mc Graw Hill*, 1998.
- [32] P. J. L., G. Hernández y B. Rojas de Gáscue, «Operando el microscopio electrónico como herramienta para el estudio de los polímeros y otros materiales. I. El Microscopio Electronico de Barrido (MEB),» *Revista Iberoamericana de Polímeros*, vol. 11, pp. 26-42, 2010.
- [33] P. J. Renau y M. Faura, «Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido,» *Sección de Microscopía Electrónica. Centro de Investigación. Hospital "La Fé". Venecia*, 2000.
- [34] A. Schuetze, W. Lewis, C. Brown y W. Geerts, «A laboratory on the four-point probe technique,» *American Journal of Physics*, vol. 72, pp. 149-153, 2004.
- [35] K. Nanotechnik y C. FEI, «An in-situ four-point probe method for the electrical characterization of beam induced depositions,» 2000.
- [36] C. Benouis, M. Benhaliliba, Z. Mouffak, A. Avila-Garcia, A. Tiburcio-Silver, M. Ortega Lopez, R. R. Trujillo y Y. Ocak, «The low resistive and transparent Al-doped SnO₂ films: p-type conductivity, nanostructures and photoluminescence,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 603, pp. 213-223, 2014.
- [37] A. L. Patterson, «The Scherrer Formula for I-Ray Particle Size Determination,» *Physical Review*, vol. 56, n^o 10, pp. 978-982, 1939.
- [38] Z. W. Chen, J. K. L. Lai y C. H. Shek, «Insights into microstructural evolution from nanocrystalline SnO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition,» *Physical Review B*, vol. 70, pp. 165314 (1-7), 2004.
- [39] B. Bendahmane, T. Milena, N. E. H. Toudjen, I. Gràcia, S. Vallejos, Mansour y Farida, «Influence of Mg Doping Levels on the Sensing Properties of SnO₂ Films,» *Sensors*, vol. 20, pp. 2158 (1-18), 2020.

- [40] M. A. Stranick y A. Moskwa, «SnO₂ by XPS,» *Surface Science Spectra*, vol. 2, n^o 1, pp. 50-54, 1993.
- [41] A. Le Febvrier, J. Jensen y P. Eklund, «Wet-cleaning of MgO(001): Modification of surface chemistry and effects on thin film growth investigated by x-ray photoelectron spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectroscopy,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 35, n^o 2, pp. 021407 (1-11), 2017.
- [42] T. Goodrich, Z. Cai y K. Ziemer, «Stability of MgO(1 1 1) films grown on 6H-SiC(0 0 0 1) by molecular beam epitaxy for two-step integration of functional oxides,» *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 3191-3199, 2008.
- [43] A. K. Gangwar, R. Godiwal, J. Jaiswal, V. Baloria, P. Pal, G. Gupta y P. Singh, «Magnetron configurations dependent surface properties of SnO₂ thin films deposited by sputtering process,» *Vacuum*, vol. 177, pp. 109353 (1-9), 2020.
- [44] N. Chubar, R. Gilmour, V. Gerda, M. Mičušík, M. Omastova, K. Heister, P. Man, J. Fraissard y V. Zaitsev, «Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 245, pp. 62-80, 2017.
- [45] Y. Luo, X. Wang, W. Guo y M. Rohwerder, «Growth Behavior of Initial Product Layer Formed on Mg Alloy Surface Induced by Polyaniline,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, n^o 6, pp. C294-C301, 2015.
- [46] J. Tauc, R. Grigorovici y A. Vancu, «Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium,» *Physica Status Solidi*, vol. 15, pp. 627-637, 1966.
- [47] B. Babu, I. N. Reddy, K. Yoo, D. Kim y J. Shim, «Bandgap tuning and XPS study of SnO₂ quantum dots,» *Materials Letters*, vol. 221, pp. 211-215, 2018.
- [48] S. Vadivel y G. Rajarajan, «Effect of Mg doping on structural, optical and photocatalytic activity of SnO₂ nanostructure thin films,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, n^o 5, pp. 3155-3162, 2015.
- [49] P. Chakraborty, G. Datta y K. Ghatak, «The simple analysis of the Burstein–Moss shift in degenerate n-type semiconductors,» *Physica B*, vol. 339, pp. 198-203, 2003.
- [50] P. Mwinzi Mwathe, R. Musembi, M. Munji, F. Nyongesa, B. Odari, W. Njoroge, B. Aduda y B. Muthoka, «Effect of Annealing and Surface Passivation on Doped SnO₂ Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique,» *Advances in Materials*, vol. 4, n^o 3, pp. 51-58, 2015.
- [51] H. He, Z. Xie, Q. Li y H. Niu, «On the possibility of p-type doping of SnO₂ with Mg: A first-principles study,» *Computational Materials Science*, vol. 101, p. 62–65, 2015.
- [52] T. P. Shalvey, H. Bagshaw y J. D. Major, «Interrelation of the CdTe Grain Size, Postgrowth Processing, and Window Layer Selection on Solar Cell Performance,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 14, p. 42188–42207, 2022.

- [53] J. Calderer, J. Esta, H. Luquet y M. Savelli, «Preparation and characterization of SnO₂(spray)/CdTe (n or p photovoltaic cells,» *Solar Energy Materials*, vol. 5, pp. 337-347, 1981.
- [54] S. S. Hegedus y W. N. Shafarman, «Thin-Film Solar Cells: Device Measurements and Analysis,» *Progress In Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12, p. 155–176, 2004.
- [55] B. Lv, B. Yan, P. Cai, F. Gao, Z. Ye, Y. Li, N. Chen, C. Sui, Q. Lin, G. Cheng y X. Wu, «The study on saturation current and ideality factor of CdTe solar cell based on CdS window layer deposited with hydrogen peroxide,» *Semiconductor Science and Technology*, vol. 34, pp. 115025 (1-8), 2019.
- [56] D. Zhu, J. Xu, A. N. Noemaun, J. Kyu Kim, E. F. Schubert, M. H. Crawford y D. D. Koleske, «The origin of the high diode-ideality factors in GaInN/GaN multiple quantum well light-emitting diodes,» *Applied Physics Letters*, vol. 94, pp. 081113 (1-3), 2009.
- [57] C.-T. Sah, R. N. Noyce y W. Shockley, «Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics,» *Proceedings of the IRE*, vol. 45, nº 9, pp. 1228-1243, 1957.
- [58] J. Peña, O. Arés, V. Rejón, A. Rios-Flores, J. M. Camacho, N. Romeo y A. Bosio, «A detailed study of the series resistance effect on CdS/CdTe solar cells with Cu/Mo back contact,» *Thin Solid Films*, vol. 520, p. 680–683, 2011.
- [59] M. Farah Khaleda, B. Vengadaesvaran y N. Rahim, «Spectral response and quantum efficiency evaluation of solar cells: a review,» de *Energy Materials*, 2021, pp. 525-566.
- [60] J. R. Sites, «Quantification of losses in thin-film polycrystalline solar cells,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 75, p. 243–251, 2003.
- [61] L. Kosyachenko, E. Grushko y X. Mathew, «Quantitative assessment of optical losses in thin-film CdS/CdTe solar cells,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 96, p. 231–237, 2012.
- [62] S. M. Ali, J. Muhammad, S. T. Hussain, S. A. Bakar, M. Ashraf y N.-u. Rehman, «Study of microstructural, optical and electrical properties of Mg doped SnO thin films,» *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 24, p. 2432–2437, 2013.
- [63] H. Pang, H. Yang, C. X. Guo y C. M. Li, «Functionalization of SnO₂ Photoanode through Mg-Doping and TiO₂-Coating to Synergically Boost Dye-Sensitized Solar Cell Performance,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, pp. 6261-6265, 2012.
- [64] Y. Tao, B. Zhu, Y. Yang, J. Wu y X. Shi, «The structural, electrical, and optical properties of SnO₂ films prepared by reactive magnetron sputtering: Influence of substrate temperature and O₂ flow rate,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 250, pp. 123129 (1-11), 2020.

- [65] L. Xiong, Y. Guo, J. Wen, H. Liu, G. Yang, P. Qin y G. Fang, «Review on the Application of SnO₂ in Perovskite Solar Cells,» *Advanced Funtional Materials*, pp. 1802757 (1-18), 2018.
- [66] L. Xiong, M. Qin, C. Chen, J. Wen, G. Yang, Y. Guo, J. Ma, Q. Zhang, P. Qin, S. Li y G. Fang, «Fully High-Temperature-Processed SnO₂ as Blocking Layer and Scaffold for Efficient, Stable, and Hysteresis-Free Mesoporous Perovskite Solar Cells,» *Advanced Functional Materials*, pp. 1706276 (1-10), 2018.
- [67] M. Loeza-Poot, R. Mis-Fernández, I. Rimmaudo, E. Camacho-Espinosa y J. Peña, «Novel sputtering method to obtain wide band gap and low resistivity in as-deposited magnesium doped zinc oxide films,» *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 104, 2019.
- [68] M. Rouchdi, E. Salmani, A. El hat, C. Nassiri, N. Hassanain y A. Mzerd, «Synthesis and magnetic properties of Mg doped SnO₂ thin films: experimental and Ab-initio study,» *Optical and Quantum Electronics*, vol. 49, pp. 150 (1-13), 2017.