



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

**UNIDAD ZACATENCO  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA  
SECCIÓN DE ELECTRÓNICA DEL ESTADO SÓLIDO**

**Estudio de capas delgadas de CdO obtenidas por  
Baño Químico para su aplicación en Celdas Solares**

**T E S I S**

Que presenta:

**Ing. Ernesto García Ángeles**

Para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS  
EN LA ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA ELÉCTRICA**

Director de la Tesis:

**Dr. José Arturo Morales Acevedo**

México, D.F.

Diciembre, 2015.



## **Agradecimientos**

Agradezco principalmente a mi asesor de tesis, el Dr. Arturo morales Acevedo por su guía, apoyo y enseñanzas en el desarrollo de este trabajo. Agradezco también a mis sinodales de tesis el Dr. Yasuhiro Matsumoto y el Dr. Mauricio Ortega por su asesoría y consejos durante el proceso de elaboración y edición del mismo. Agradezco, por supuesto, a cada uno de los asesores y consejeros que conforman la sección SEES y el departamento de Ingeniería Eléctrica.

Agradezco a mis padres, hermana y familiares, además de Esmeralda, amigos de Puerto Vallarta y compañeros y amigos de la maestría que con sus consejos y apoyo incondicional no hubiese sido posible mi estancia en esta gran aventura.

Además me gustaría agradecer a todo el personal de la sección que siempre fueron un soporte para mi trabajo, aquellas personas que me acompañaron durante los experimentos y pruebas realizadas, además de Yesenia, Erika y Bety secretarias de la sección que indirectamente me ayudaron.

Al final pero no menos importante quiero agradecer a CONCAYT y al CINVESTAV por haberme permitido estudiar dentro de su programa.

[Agradecimientos]

## Índice

Agradecimientos.....	III
Índice.....	V
Índice de Figuras.....	VII
Índice de Tablas.....	IX
Resumen.....	X
Abstract.....	XI
CAPITULO 1.....	1
1. Introducción.....	1
1.1. Objetivos:.....	5
CAPITULO 2.....	6
2. Fundamentos Teóricos.....	6
2.1. Depósito por Baño Químico.....	6
2.2. Procesos de depósito.....	9
2.2.1. Nucleación homogénea.....	9
2.2.2. Nucleación heterogénea.....	10
2.2.3. Mecanismos de depósito.....	11
2.3. El Óxido de Cadmio (CdO).....	13
2.3.1 Estructura cristalina y planos.....	13
2.3.2 Propiedades optoelectrónicas del CdO.....	14
2.3.3 Masas efectivas.....	16
2.4. El CdS como película.....	17
CAPITULO 3.....	18
3. Descripción experimental.....	18

CAPITULO 4.....	21
4. Resultados y Discusión.....	21
4.1. Caracterización Estructural (Difracción de rayos X).....	21
4.1.1. Difracción de Rayos X del CdO en sustrato de Vidrio Corning.....	21
4.1.2. Difracción de Rayos X del CdO en sustrato FTO. ....	25
4.2. Caracterización Morfológica (Microscopia Electrónica de Barrido, MEB). ...	29
4.2.1. MEB de CdO depositado sobre vidrio. ....	29
4.2.2. MEB de CdO depositado sobre FTO.....	31
4.3. Caracterización Óptica.....	34
4.3.1. Transmitancia en el IR.....	34
4.3.2. Transmitancia en UV-Visible .....	36
4.4. Caracterización eléctrica (Efecto Hall).....	44
CAPITULO 5.....	48
5. Conclusiones .....	48
Referencias bibliográficas.....	50

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Estructura de la producción de energía primaria 2013 en México. ....	2
<b>Figura 1.2.</b> Generación distribuida (MW) 2014-2028 en México. ....	3
<b>Figura 1.3.</b> Estructura celda solar Vidrio/OTC/CdO/CdTe/C $\Omega$ . ....	4
<b>Figura 2.1.</b> Baño químico. ....	7
<b>Figura 2.2.</b> Nucleación y crecimiento. ....	9
<b>Figura 2.3.</b> Procesos que envuelven la nucleación heterogénea sobre una superficie. ....	10
<b>Figura 2.4.</b> Estructura cristalina CdO cúbica $Fm\bar{3}m (O_h^5)$ , espacio grupal 225. ....	13
<b>Figura 4.1.1.</b> Difracción de rayos X de película depositada sobre vidrio sin tratamiento térmico en comparación con el patrón de difracción de polvos (PDF) para el CdO <sub>2</sub> . ....	22
<b>Figura 4.1.2.</b> Difracción de rayos X de películas depositadas sobre Vidrio sin TT (a) y con TT a 200 °C (b, c, d, e, f). ....	23
<b>Figura 4.1.3.</b> Difracción de rayos X de película depositada sobre vidrio con TT a 200 °C por 2 hrs en comparación con patrón de difracción de polvos de CdO. ....	23
<b>Figura 4.1.4.</b> Difracción de rayos X de película depositada sobre vidrio con TT durante 2 hrs a 400 °C en comparación con el patrón de difracción de polvos para el CdO. ....	24
<b>Figura 4.1.5.</b> Difracción de rayos X de película sin TT vs FTO y CdO <sub>2</sub> (PDF). ....	26
<b>Figura 4.1.6.</b> Difracción de rayos X de película con TT a 200 °C de 2 hrs vs FTO y CdO (PDF). ....	27
<b>Figura 4.1.7.</b> Difracción de rayos X de película con TT 2 hrs a 400 °C vs FTO y CdO (PDF). ....	27
<b>Figura 4.2.1.</b> Imagen de MEB de depósito por BQ de películas delgadas de CdO sobre Vidrio Corning, a) Sin TT, y con TT por b) 30 min, c) 1 hora, d) 1.5 hrs, e) 2 hrs, f) 3 hrs, g) 4 hrs. ....	30
<b>Figura 4.2.2.</b> Imagen de MEB de depósito por BQ de películas delgadas de CdO sobre Vidrio Corning con TT a 400 °C por a) 15 min, b) 30 min, c) 1 hr y d) 2 hrs. ....	31
<b>Figura 4.2.3.</b> Imagen de MEB de depósito por BQ de películas de CdO sobre FTO, a) Sin TT, y con TT por b) 30 min, c) 1 hora, d) 1.5 hrs, e) 2 hrs, f) 3 hrs, g) 4 hrs. ....	32
<b>Figura 4.2.4.</b> Imagen de MBE de depósito por BQ de películas de CdO sobre FTO con TT a 400 °C por a) 15 min, b) 30 min, c) 1 hr y d) 2 hrs. ....	33

<b>Figura 4.3.1.</b> FTIR de película a) sin TT de CdO <sub>2</sub> y b) con TT por 2 horas a 200 °C de CdO ambas sobre sustrato de Silicio monocristalino. ....	34
<b>Figura 4.3.2.</b> Transmitancia UV-Vis de películas a) sin TT y b-g) con TT a 200 °C sobre Vidrio Corning.....	36
<b>Figura 4.3.3.</b> Transmitancia UV-Vis de películas a-d) con TT a 400 °C sobre Vidrio Corning. ....	37
<b>Figura 4.3.4.</b> ( $E^* \rho_0$ ) vs Energía (eV) de películas a) sin TT y b-f) con TT a 200 °C sobre Vidrio Corning, ( $\rho_0 = \alpha * t$ donde t = espesor de la película).....	38
<b>Figura 4.3.5.</b> ( $E^* \rho_0$ ) vs Energía (eV) de películas a) sin TT y b-f) con TT a 200 °C sobre Vidrio Corning, ( $\rho_0 = \alpha * t$ donde t = espesor de la película).....	39
<b>Figura 4.3.6.</b> Anchos de banda óptica ( $E_g$ ) de películas con TT a 200 °C y 400 °C sobre Vidrio Corning.....	39
<b>Figura 4.3.7.</b> Transmitancia UV-Vis de películas depositadas sobre FTO a) Sin TT y b-f) con TT de 200 °C.....	41
<b>Figura 4.3.8.</b> Transmitancia UV-Vis de películas depositadas sobre FTO con TT de 400 °C por a) 15 min, b) 30 min, c) 1 hr y d) 2 hrs. ....	41
<b>Figura 4.3.9.</b> ( $E^* \rho_0$ ) vs Energía (eV) de películas a) sin TT y b-f) con TT a 200 °C sobre FTO, ( $\rho_0 = \alpha * t$ donde t = espesor de la película).....	42
<b>Figura 4.3.10.</b> ( $E^* \rho_0$ ) vs Energía (eV) de películas a-d) con TT a 400 °C sobre FTO, ( $\rho_0 = \alpha * t$ donde t = espesor de la película). ....	43
<b>Figura 4.4.1.</b> Resistividad vs tiempo de TT a 200 °C de películas de CdO sobre Vidrio Corning. ....	44
<b>Figura 4.4.2.</b> Concentración de portadores libres vs tiempo de TT a 200 °C de películas de CdO sobre Vidrio Corning. ....	45
<b>Figura 4.4.3.</b> Movilidad electrónica vs tiempo de TT a 200 °C de películas de CdO sobre Vidrio Corning.....	46



## Índice de Tablas

<b>Tabla 2.1.</b> Lista de planos de difracción de Rayos X ( $\lambda_{Cu}$ ) para el CdO con espacio grupal Fm3m número 225 [19].	14
<b>Tabla 2.2.</b> Propiedades básicas de TCO convencional. El ancho de banda óptico y las masas efectivas de electrones son determinados por screened-exchange local-density approximation (sX-LDA). La anisotropía de masas efectivas del electrón es definida por $\delta = (m^{[100]} + m^{[010]}) / 2m^{[001]}$ [20].	15
<b>Tabla 2.3.</b> Propiedades reportadas de películas de CdS.	17
<b>Tabla 4.1.1.</b> Factor de Textura de películas de CdO sobre Vidrio a 200 °C en función del tiempo de TT.	25
<b>Tabla 4.1.2.</b> Factor de Textura de películas de CdO sobre Vidrio a 400 °C en función del tiempo de TT.	25
<b>Tabla 4.1.3.</b> Factores de Textura de películas de CdO sobre FTO a 200 °C en función del tiempo de TT.	28
<b>Tabla 4.1.4.</b> Factor de Textura de películas de CdO sobre FTO a 400 °C en función del tiempo de TT.	28
<b>Tabla 4.1.5.</b> Parámetros de Red (a) y Tamaño de Cristal (t) de películas de CdO a 200 °C y 400 °C.	28
<b>Tabla 4.3.1.</b> Anchos de Banda ( $E_g$ ) y espesor (t) de películas con TT a 200 °C sobre substratos de Vidrio y FTO.	40
<b>Tabla 4.3.2.</b> Anchos de Banda ( $E_g$ ) y espesor (t) de películas con TT a 400 °C sobre substratos de Vidrio y FTO.	43
<b>Tabla 4.4.1.</b> Resistividad ( $\rho$ ), concentración de portadores (n), movilidad electrónica ( $\mu$ ) y espesor (t) de películas con TT a 200 °C en substrato de Vidrio con contactos de Indio (In).	47

## Resumen

Se realizaron depósitos de películas de CdO sobre dos diferentes sustratos, Vidrio Corning y FTO para su posible aplicación en celdas solares. En un primer paso se deposita una película de CdO<sub>2</sub> mediante la técnica de baño químico, en un segundo paso estas películas son recocidas a temperaturas de 200 °C y 400 °C para su transformación final a CdO.

Al obtener depósitos con morfología homogénea y de un espesor de 160 nm aproximado se realiza la caracterización por Rayos X donde se observa que se obtienen películas de CdO<sub>2</sub>. Con pruebas de Transmitancia en el IR se observa la presencia de moléculas OH<sup>-</sup> y NH<sub>4</sub> dentro de las películas. Por Caracterización de Transmitancia UV-Vis se obtiene un ancho de banda aproximado de 3.56 eV. Por medio del método de Van Der Pauw obtenemos una resistividad en las películas alrededor de 10<sup>6</sup> Ω-cm.

Después de someter las películas a tratamientos térmicos a 200 °C durante un tiempo mínimo de 1 hora, se observa la transformación de CdO<sub>2</sub> a CdO. Durante 2 horas de tratamiento la película se hace menos resistiva (10<sup>-1</sup> Ω-cm) que las otras. Mientras por Efecto Hall observamos un mayor número de portadores libres (10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>) y un ancho de banda de 2.56 ± 0.04 eV. Sin embargo, las películas recocidas a temperaturas de 400 °C, que pueden ser utilizadas en procesos de fabricación de una celda solar, mostraron alta resistividad (10<sup>6</sup> Ω-cm), baja concentración de portadores, y por lo tanto, una composición más estable, ancho de banda de 2.47 ± 0.01 eV y cristales más grandes que en películas sometidas a 200 °C. Posiblemente las películas sometidas a 200 °C de CdO puedan utilizarse en celdas solares de base de CdTe por su conductividad resultante y aquellas a 400 °C por sus características de estabilidad en la composición química que presentan.

## Abstract

CdO thin films were deposited on two substrates, Corning Glass and FTO for a possible application in solar cells. Deposition is made in two steps, as first we deposited CdO<sub>2</sub> thin films by chemical bath deposition, as second step these films are annealed at 200 °C and 400 °C during different times to be transformed in CdO thin films.

Morphology's films is homogeneous with 160 nm of thickness. X-ray characterization proved that as-grown thin films are made of CdO<sub>2</sub>, by FTIR we found the presence of OH<sup>-</sup> y NH<sub>4</sub> molecules. UV-Vis transmittance showed optic band gap of 3.56 eV and high resistivity (10<sup>6</sup> Ω-cm) found by electric characterization.

Annealed films at 200 °C during 1 hour as minimum transformed from CdO<sub>2</sub> to CdO. During 2 hours at the same temperature films had the lowest resistivity than others with values around 10<sup>-1</sup> Ω-cm, carrier concentration about 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> and optic band gap of 2.56 ± 0.04 eV. In other hand, films annealed at 400 °C, temperatures that are used in solar cells fabrication, showed more stable composition, high resistivity (10<sup>6</sup> Ω-cm), low carrier concentration, optic bangap of 2.47 ± 0.01 eV lower than films at 200 °C and bigger crystallite size (18 nm). Annealed CdO films at 200 °C could be used in CdTe solar cells for its high conductivity and those annealed at 400 °C for its stable chemical composition.



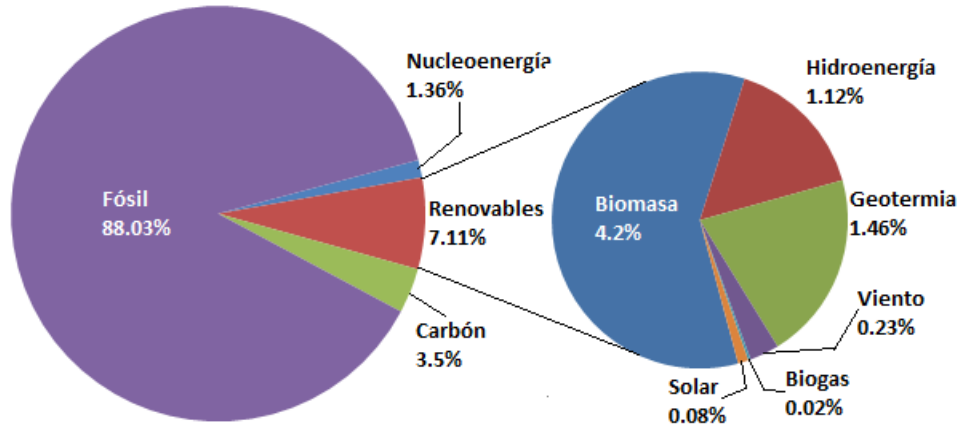
## CAPITULO 1

### 1. Introducción

Gracias a la creciente demanda de energía, en la última década hemos observado un crecimiento en las fuentes renovables de energía. La tecnología fotovoltaica muestra un gran avance apoyando en el cuidado de la naturaleza y ayudando en la economía de los países, por lo que, se espera que este crecimiento continúe durante los siguientes años. La capacidad mundial en energía Fotovoltaica acumulada en el 2012 superó los 100 (GW), esta capacidad es comparable a la producida por 16 plantas de carbón o 100 plantas nucleares de 1 GW cada una, evitando la producción de 53 millones de toneladas de CO<sub>2</sub>. Europa es uno de los principales aportadores en la producción de energía fotovoltaica, incluso, esta producción podrá ser rebasada en los siguientes años por países como China, USA, Japón y La India [1].

En México la tecnología fotovoltaica es poco utilizada con tan solo el 0.08 % de la producción de la energía primaria (Figura 1.1). Pudiendo aportar una mayor cantidad de energía al explotar su potencial geográfico. México es uno de los países más ricos en energía solar, pues, al utilizar esta fuente de energía limpia se vería beneficiado económica y ecológicamente.

En México el aprovechamiento de la Energía Solar por parte de la Comisión Federal de Electricidad (CFE) y Productores Independientes de Energía (PIE) ha registrado un avance en un 530% en el 2013. Han entrado en operación los parques generadores de energía eléctrica por fotovoltaicos “Aura Solar” con 30 MW de capacidad y el proyecto “Tai Durango” con 16.8 MW en su primer etapa inaugurado en 2014, como segunda etapa una capacidad de 129 MW y como tercer etapa 169 MW para el 2016. Podemos observar un escenario promisorio para las celdas solares en México para el 2028 dentro de las energías renovables como vemos en la gráfica de planeación (Figura 1.2) de la Secretaria de Energía en el 2013 [2].



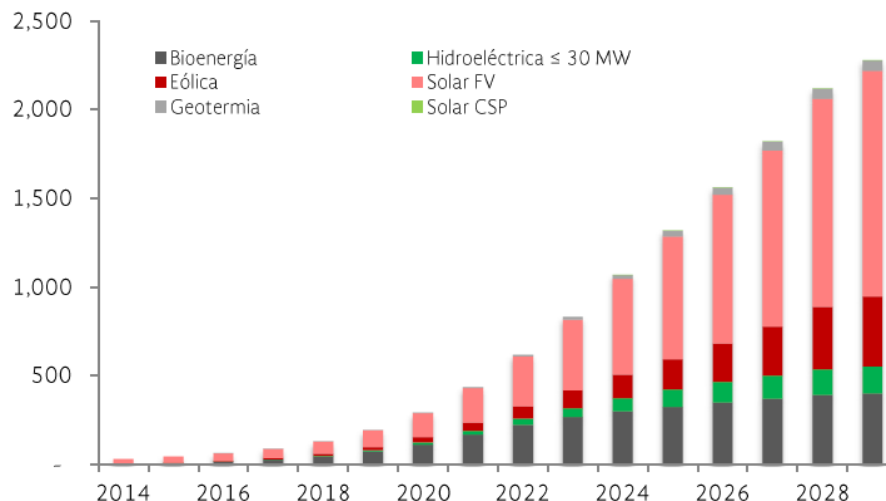
**Nota:** Todos los porcentajes son respecto al total de la producción de energía primaria incluye grandes hidroeléctricas.

**Fuente:** Balance Nacional de Energía 2013, SENER.

**Figura 1.1. Estructura de la producción de energía primaria 2013 en México.**

Para el aprovechamiento óptimo de las celdas solares es importante conocer algunas de las clasificaciones en que se dividen según la tecnología a utilizar son: I, II y III Generación (base de oblea, películas delgadas y películas delgadas avanzadas) [3]. Dentro de la clasificación de la II Generación se encuentran las celdas solares de películas delgadas de CdS/CdTe que presentan una buena relación de precio y potencia ( $\$/Wp$ ), en el año 2015 tiene un costo de ( $\sim 0.60$  dls/ $Wp$ ) [4]. La eficiencia máxima de celdas solares de base CdTe con capa ventana de Sulfuro de Cadmio (CdS) presentada en área pequeñas es de 21.5% [5].

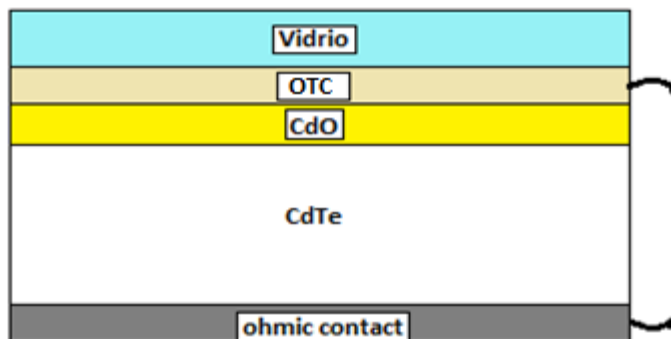
El costo es uno de las principales barreras para que la tecnología Fotovoltaica siga creciendo, por lo tanto, la reducción en el costo de producción ( $\$/Wp$ ) es uno de los factores principales a superar, además el aumento de la eficiencia conlleva una reducción en la superficie, algo que también ayuda en su aplicación. Las celdas solares de película delgada de base CdTe normalmente utilizan una capa ventana de CdS, sin embargo, esta capa podría ser sustituida por Óxido de Cadmio (CdO). Una de las propiedades físicas que presenta el CdO es el ancho de banda óptico similar al del CdS y, otra no menos importante, que puede llegar a ser un mejor conductor eléctrico debido a las altas concentraciones de portadores libres que puede presentar.



**Figura 1.2. Generación distribuida (MW) 2014-2028 en México.**

El valor del ancho de banda para el CdO permite el paso de un mayor número de fotones de menor energía hacia la capa absorbente (CdTe), pues, funciona como capa ventana, a su vez, provocará el campo eléctrico siendo esta la capa “n” de la unión p-n, que a su vez, favorecerá el flujo de corriente de electrones en una celda solar por la formación de una barrera de potencial. La segunda característica que presenta es su alta conductividad obtenida fácilmente por ser un óxido semiconductor, cuando este se convierte en un semiconductor degenerado. Este material puede llegar a tener valores de  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  de portadores libres [6], por lo que, aumentará la conductividad y posiblemente aumentará el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) en la celda solar.

El CdO ha sido conocido desde 1907 [7], siendo un Óxido Transparente Conductor (OTC) pionero, es un material que cristaliza en una estructura cúbica simple como el Cloruro de Sodio (NaCl), comúnmente es un material que tiene conductividad tipo “n” [8], ancho de banda entre 2.3 eV y 2.6 eV [9], siendo transparente a gran parte del espectro UV-Vis, masa efectivas pequeñas en relación a otros semiconductores y una buena adherencia a varios materiales. Algunas de las propiedades se deben a que el CdO es un semiconductor típicamente degenerado y para controlar la conductividad de la capa no requiere una impurificación adicional. En la Figura 1.3 podemos observar un esquema de la celda solar utilizando la capa ventana de CdO como parte de la unión p-n, que posiblemente substituirá a la película de CdS.



**Figura 1.3. Estructura celda solar Vidrio/OTC/CdO/CdTe/CΩ.**

Algunos de los métodos para obtener la capa de CdO son Baño Químico [10], rocío químico [11], DC reactive magnetron sputtered [12], método sol-gel [13], sol-gel doble inmersión [14], activated reactive evaporation [15], entre otros. El baño químico es una técnica sencilla de usar, siendo una técnica química estable, facilidad de aplicación de la temperatura durante el proceso y reproducible en la mayoría de los casos.

Otras celdas solares en desarrollo son aquellas que tienen una base de  $\text{Cu}(\text{In-Ga})\text{Se}_2$  en las cuales también se pueden colocar como capa ventana (“buffer”) una película delgada de CdO. No se encontró que esta estructura ( $\text{CdO}/\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ ) fuera estudiada hasta el momento pudiendo entonces ser considerada para el futuro.

Esta tesis consta de 5 capítulos, en el primer capítulo se da una introducción breve de cómo se encuentran las celdas solares actualmente en el mundo y en México, como están divididas y a que ramo pertenece la película que analizaremos en este trabajo. En el segundo capítulo se presentan las características del método de depósito, se describen los procesos de depósito que están implicados en el método y algunas de las características del material descubiertas en la literatura hasta el momento.

Como tercer capítulo tenemos la descripción de las prácticas experimentales que se llevaron a cabo para obtener resultados, se presenta la explicación de la variación de los parámetros en el método, cambios significativos y la descripción de los equipos con lo que se realizó la caracterización eléctrica. Como cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos de los diferentes métodos de caracterización. Para la obtención de



las propiedades estructurales se utilizó difracción de Rayos X, morfología de superficies de las películas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), propiedades ópticas por FTIR en sustrato de silicio monocristalino y transmitancia UV-Vis y las propiedades eléctricas por medio del método Van Der Pauw y Efecto Hall. Como último capítulo se presentan las conclusiones del trabajo de tesis.

### **1.1. Objetivos:**

1) Obtener películas delgadas de CdO sobre vidrio Corning y FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) mediante la técnica de depósito por Baño Químico, y estabilizar sus propiedades a través de un tratamiento térmico a diferentes temperaturas y tiempos.

2) Caracterizar estructural, óptica y eléctricamente las muestras de CdO y determinar si sus propiedades son adecuadas para su aplicación en celdas solares de CdTe, por lo que sería posible substituir al material más utilizado que es el CdS

## CAPITULO 2

### 2. Fundamentos Teóricos

En este capítulo se indican los fundamentos teóricos que fueron utilizados para el desarrollo de este trabajo. Como primer etapa se hace referencia a la técnica de depósito conocida como Baño Químico, ventajas respecto a otras técnicas de depósito y resultados obtenidos que benefician a la aplicación en celdas solares. En una segunda etapa se explican algunos de los procesos de depósito involucrados en la técnica de baño químico y los mecanismos que pueden intervenir para la formación de cristales y su crecimiento. Como siguiente etapa se presentan las propiedades físicas de películas de CdO conocidas con anterioridad que podrían aumentar la eficiencia de celdas solares de base CdTe substituyendo la capa ventana de CdS. Como última etapa se presentan las propiedades del CdS en película delgada.

#### 2.1. Depósito por Baño Químico

El baño químico es una de las técnicas más sencillas de utilizar para realizar depósitos de algunos materiales en forma de película delgada. En este método el sustrato se sumerge en una solución que contendrá los elementos químicos a depositar y otras sustancias que ayudaran a la síntesis del compuesto. El uso de temperaturas mayores o iguales a la del ambiente son empleadas para descomponer moléculas durante el proceso o para acelerar la síntesis del compuesto.

Este procedimiento requiere de un sustrato dentro de una solución sobresaturada de precursores diluidos en agua como sales de metal, agentes acomplejantes y “buffers” del pH (Figura 2.1). Las reacciones producidas dentro del baño químico ocurren en una solución alcalina y para prevenir la precipitación de los hidróxidos de metales se agrega un agente acomplejante.

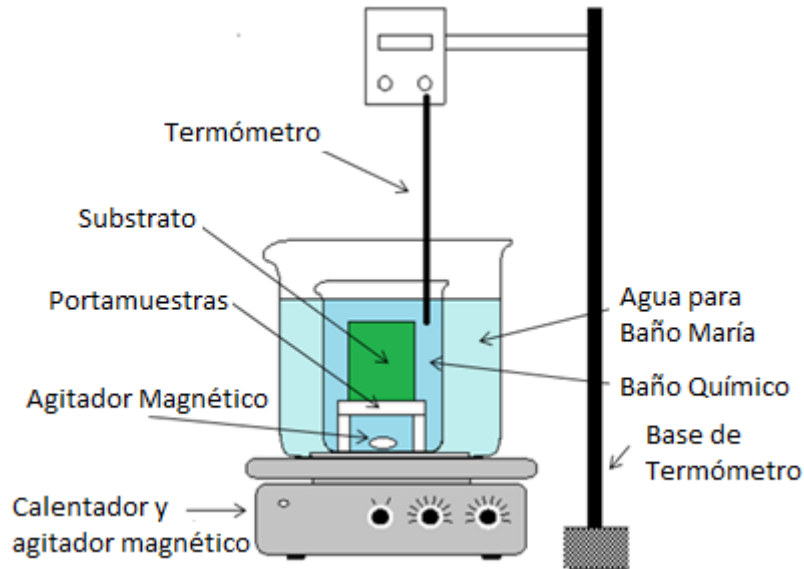
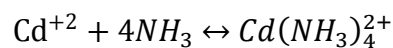


Figura 2.1. Baño químico.

El agente acomplejante reduce la concentración de iones libres del metal y ayuda a prevenir la rápida precipitación de material. En un ejemplo simple, si agregamos una solución KOH (base) a una sal de Cd, el  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  se precipitará enseguida. Si utilizamos un agente acomplejante como el Hidróxido de Amonio (Amonia en agua), muy común para el  $\text{Cd}^{+2}$  en Baño Químico, el  $\text{Cd}^{+2}$  al ser agregado en la solución que contiene  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  comenzará a redisolverse asumiendo que se ha agregado bastante Amonia. El compuesto producido de esta redisolución se puede expresar con la siguiente reacción en equilibrio:



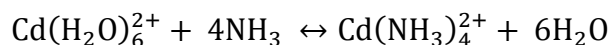
Si no se agrega suficiente Amonia los iones libres de  $\text{Cd}^{+2}$  se continuarán acomplejando formando  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , para el cálculo se utiliza una constante de estabilidad llamada  $K_s$  [16]. Como se puede ver anteriormente el Amonia cumple dos funciones, primero otorgar mayor pH a la solución y segundo como un agente acomplejante.

$$K_s = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 1.3 \times 10^7$$

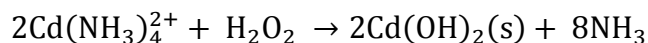
La constante de estabilidad  $K_s$  también depende de la temperatura, si la temperatura aumenta generalmente aumentará la disociación del complejo, esto puede ser explicado

cualitativamente por el principio de “Le Chatelier”, en el cuál la reacción procederá en la dirección que la absorción del calor indique, siendo la disociación del complejo en este caso [16].

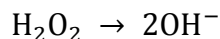
La constante de estabilidad  $K_s$  no depende solamente de la cantidad de compuestos como lo indica la ecuación  $K_s$ , debido a que en la constante no se considera la fuerza de unión de la molécula de Amonia, que es más fuerte que la del agua, por lo tanto una forma más clara de expresar el equilibrio en la solución es:



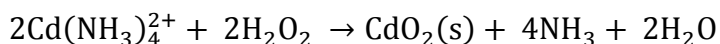
Acelerando el proceso para la obtención de películas de  $\text{CdO}_2$  se agrega Peróxido de Hidrógeno, con el cuál obtendremos una reacción a temperatura ambiente siendo probable:



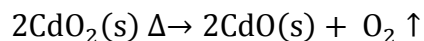
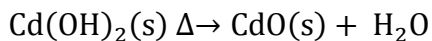
Sabiendo que con 40 °C de temperatura habrá una disociación bimolecular del Peróxido de Hidrógeno [17] como se muestra a continuación:



La reacción final para temperaturas mayores de 40 °C debida a la descomposición del Peróxido de Hidrógeno resulta en:



En los procesos de tratamiento térmico (TT) los Peróxidos de Cadmio y los Hidróxidos de Cadmio en las películas podrá resultar en  $\text{CdO}(\text{s})$  como se muestra [17]:



## 2.2. Procesos de depósito

De acuerdo a las consideraciones simples de solubilidad, la precipitación de un compuesto se logrará cuando el producto de la concentración de aniones y cationes exceda el producto de solubilidad. El producto de solubilidad no explica la nucleación, pues esta envuelve varios procesos físicos, y a su vez, se deben considerar aspectos de termodinámica y cinética.

En el baño químico pueden ocurrir dos procesos, la nucleación homogénea en la solución y la nucleación heterogénea sobre un sustrato, ambos dependientes del mecanismo de depósito (Figura 2.2).

### 2.2.1. Nucleación homogénea

La nucleación homogénea puede darse a partir de la fluctuación local en la solución. La coalición de iones en la solución forma pequeños núcleos que crecerán por colección de más iones, átomos y moléculas que choquen con el mismo. La probabilidad es mayor por parte de iones libres, sin embargo, la probabilidad de adsorción del núcleo pequeño en la superficie disminuye cuando crece la concentración.

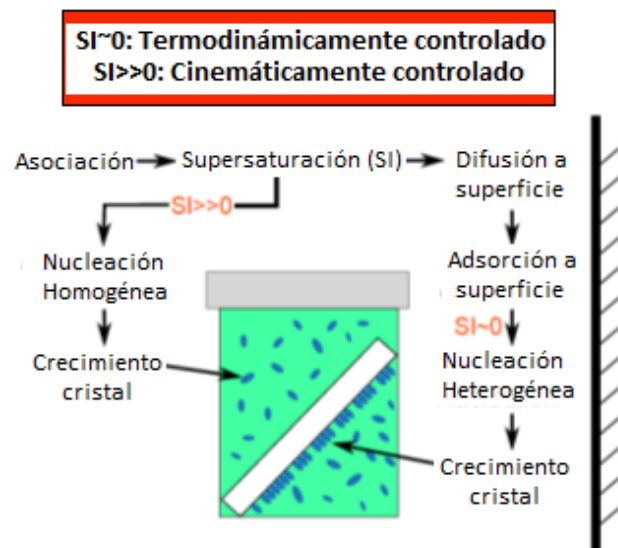


Figura 2.2. Nucleación y crecimiento.

Los núcleos pequeños pueden redisolverse en la solución antes de poder convertirse en núcleos (partículas estables) debido a las grandes áreas superficiales, y por lo tanto, grandes energías superficiales de pequeños núcleos, donde las partículas son inestables termodinámicamente en contra de la redisolución. Esto puede ser estabilizado cinéticamente a bajas temperaturas, que aumentará su tiempo de vida, posiblemente creciendo hasta lograr un tamaño donde sea termodinámicamente estable. Núcleos pequeños subcríticos que duren el suficiente tiempo de crecimiento, se convertirán en partículas estables mientras que a altas temperaturas estas partículas se redisolverán, reduciendo la densidad de núcleos.

### 2.2.2. Nucleación heterogénea

En la nucleación heterogénea los núcleos pequeños subcríticos (o iones libres) pueden ser adsorbidos en la superficie del sustrato. La energía requerida para formar una interfaz entre el núcleo y la superficie es usualmente menor que la requerida para la nucleación homogénea. Por esta razón es más probable una nucleación heterogénea y puede ocurrir cerca de la condiciones de saturación en equilibrio que a diferencia de la homogénea son requeridas altas energías. Los núcleos subcríticos pueden crecer por adición de material de la solución o por difusión superficial de moléculas. Los núcleos subcríticos en la superficie tal vez se convierten en núcleos supercríticos cuando son adsorbidos por la superficie del sustrato, consecuencia de la reducción del contacto superficial del núcleo con la solución y la estabilidad del núcleo al tocar la superficie del sustrato (Figura 2.3).

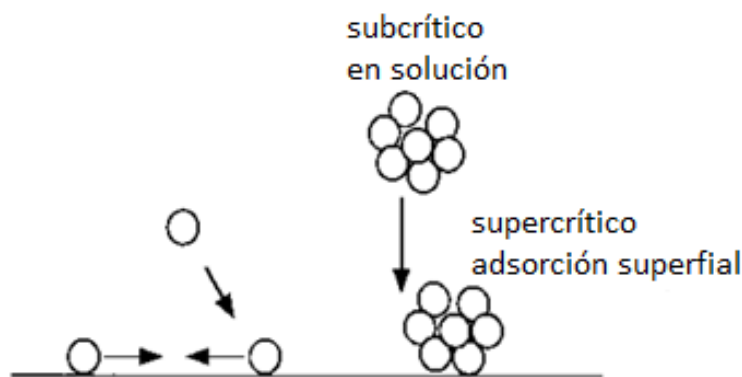


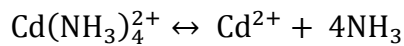
Figura 2.3. Procesos que envuelven la nucleación heterogénea sobre una superficie.

Se puede decir también que iones individuales pueden ser adsorbidos por la superficie, dependiente de la química de la superficie del sustrato podrían ser químicamente adsorbidos creando núcleos y posteriormente el crecimiento del mismo.

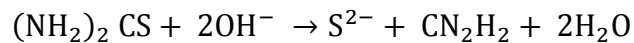
### 2.2.3. Mecanismos de depósito

El baño químico ha sido usado por mucho tiempo y aparentemente tiene reacciones químicas simples, sin embargo los procesos no están totalmente claros al tiempo del proceso. Esta técnica envuelve diferentes mecanismos de depósito y pueden ser divididos en cuatro, podemos poner como ejemplo el depósito del CdS:

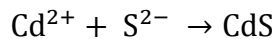
- Mecanismo simple ion-por-ion:



(Disociación del complejo a iones  $\text{Cd}^{2+}$ )

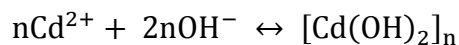


(Formación de ion de azufre)

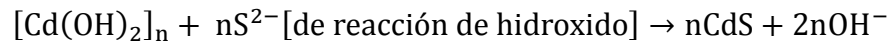


(Formación de CdS por reacción iónica)

- Mecanismo simple de conglomerado (hidróxido):

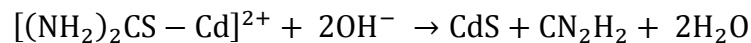
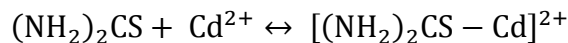


(Formación de un compuesto sólido  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ )

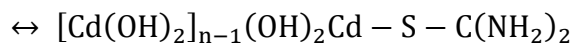
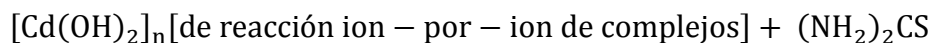


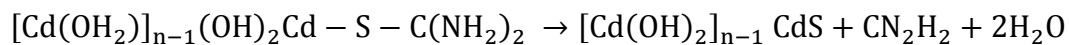
(Reacción de intercambio)

- Mecanismo de descomposición de complejos ion-por-ion:



- Mecanismo de descomposición de complejos en conglomerados:





Los primeros dos mecanismos envuelven iones de azufre (u otros aniones), mientras que los otros dos están basados en el rompimiento del enlace carbón-calcogeno y no envuelve la formación de calcogenoides libres. La mayoría de los mecanismos asumen la formación de aniones libres (no siempre justificables). Es más posible que varios mecanismos ocurren en paralelo o que las condiciones cambian durante el depósito, por lo tanto, los mecanismos de depósito cambiarán dependientes de la temperatura, el tiempo de baño químico y el nivel de saturación en que se encuentre la solución durante el proceso.



## 2.3. El Óxido de Cadmio (CdO)

Los electrónicos transparentes son una ciencia emergente y un campo tecnológico enfocado en producir circuitos electrónicos “invisibles” y dispositivos optoelectrónicos. La combinación de las dos propiedades en el mismo material es contradictoria, pues un material transparente que es aislante con banda de valencia llena y banda de conducción vacía es altamente resistivo al paso de electrones, sin embargo, la conductividad metálica aparece cuando los niveles de Fermi se aproximan hacia una de las bandas logrando una alta densidad de portadores. El CdO forma parte de estos materiales, pues puede llegar a ser un semiconductor transparente, y a su vez, cuando es un semiconductor degenerado muestra una alta conductividad sin perder la transparencia en un rango del espectro UV-Vis.

### 2.3.1 Estructura cristalina y planos

El CdO tiene múltiples formas de organizarse estructuralmente como pueden ser  $Pm3m$  ( $O_h^1$ ),  $F-43m$  ( $T_d^2$ ) y  $P63mc$  ( $C_{4v}^4$ ), y cristaliza en estructura cúbica  $Fm3m$  ( $O_h^5$ ) grupo 225 (Figura 2.4) como el NaCl a temperatura ambiente. Incluso si se le aplica presión por encima de 89 GPa la estructura cúbica sufre una transición de fase a tipo-CsCl con  $Pm3m$  ( $O_h^1$ ) [18].

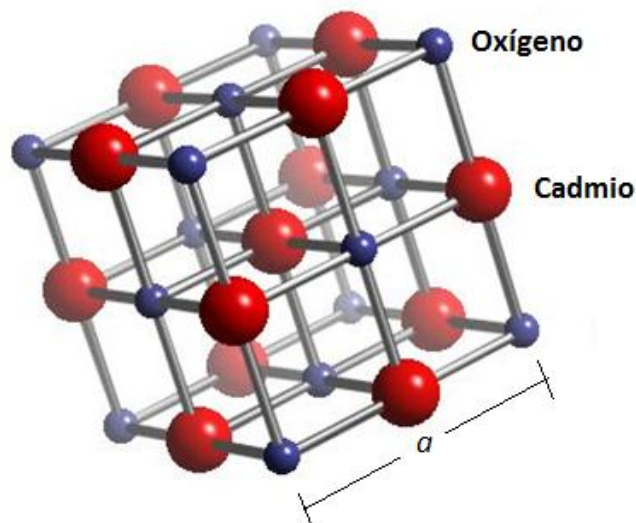


Figura 2.4. CdO estructura cristalina cúbica  $Fm3m$  ( $O_h^5$ ), espacio grupal 225.

**Tabla 2.1. Lista de planos de difracción de Rayos X ( $\lambda_{Cu}$ ) para el CdO con espacio grupal  $Fm3m$  número 225 [19].**

No.	h	k	l	d(Å)	2Teta(grado)	I (%)
1	1	1	1	2.712	33.002	100
2	2	0	0	2.349	38.286	88
3	2	2	0	1.661	55.26	43
4	3	1	1	1.416	65.912	28
5	2	2	2	1.355	69.29	13
6	4	0	0	1.1742	81.994	5
7	3	3	1	1.0772	91.302	9
8	4	2	0	1.0499	94.393	13
9	4	2	2	0.9584	106.977	11
10	3	3	3	0.936	116.965	9
11	4	4	0	0.83	136.273	5

El cristal  $Fm3m$  ( $O_h^5$ ) grupo 225 corresponde a un sistema cúbico con parámetro de red (a) de 4.6953 Å, una densidad calculada de 8.24 g/cm<sup>3</sup>, densidad medida de 8.15 g/cm<sup>3</sup> y un volumen de la celda de 103.51 x 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>. Los planos de difracción de Rayos X ( $\lambda_{Cu}$ ) del sistema cúbico se muestran en la (Tabla 2.1).

### 2.3.2 Propiedades optoelectrónicas del CdO

El compromiso de los óxidos conductivos transparentes (TCO por sus siglas en inglés) es entre una alta transmisión óptica en el rango UV-Vis y una buena conductividad, esta propiedad se presenta muy a menudo en los óxidos semiconductores como pueden ser In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO y CdO [20]. Estos compuestos pueden obtenerse con alta estequiometría y ser altamente resistivos, por otro lado, al manipular los procesos de fabricación logrando vacancias de oxígeno, intersticiales del metal o al realizar una impurificación, se puede presentar alta conductividad y en algunos casos la degeneración del semiconductor cuando el nivel de Fermi se encuentra sobre la banda de conducción. Los OTCs normalmente presentan un ancho de banda óptico mayor a 3eV ( $E_g > 3eV$ ), sin embargo, el CdO es una de las excepciones con 2.28 eV [20] (Tabla 2.2), otras fuentes con valores entre 2.3 eV y 2.6 eV [8,10,11,14,21,22,23,24,25] y un ancho de banda indirecto óptico teórico de entre 0.55 eV y 2.00 eV [9].

Comúnmente el CdO es un material tipo “n” (electrones libres), cuando el semiconductor es degenerado se produce alta movilidad del exceso de los portadores libres debido a la masa efectiva pequeña y una absorción óptica baja por la baja densidad de estados ocupados en la banda de conducción. Existe un corrimiento del ancho de banda óptico debido a la posición del nivel de Fermi cuando el material es degenerado llamado Moss-Burstein (MB) siendo un efecto importante en el semiconductor. Este semiconductor no es transparente a todo el rango del espectro UV-Visible (300-1000 nm) [20,21,26], por lo que, al haber una alta concentración de portadores habrá que aumento en la conductividad del material, y a su vez, tendrá un mayor ancho de banda óptico a cortas longitudes de onda por el llenado de la banda de conducción y a largas longitudes de onda por la transición dentro de la misma banda [20].

Altas concentraciones de defectos hacen presencia en el semiconductor incluso en condiciones favorables para un crecimiento estequiométrico. A partir de dopantes o de vacancias de oxígeno el semiconductor obtiene propiedades de conducción y propiedades ópticas diferentes a las propuestas por la red estequiométrica. Cuando se presenta una vacancia de oxígeno en un compuesto como el CdO existirán dos electrones libres en el cristal, uno de los electrones se convertirá en electrón libre y el otro puede permanecer situado en la vacancia relacionado con la energía libre de formación del óxido.

**Tabla 2.2. Propiedades básicas de OTC convencional. El ancho de banda óptico y las masas efectivas de electrones son determinados por aproximación de densidad local con potencial de intercambio apantallado (sX-LDA). La anisotropía de masas efectivas del electrón es definida por  $\delta = (m^{[100]} + m^{[010]}) / 2m^{[001]}$  [20].**

Óxido	Red	No. de coordinación		Ancho de banda óptico (directo) (eV)	Masa efectiva de electrones, $m_e$			Masa efectiva anisotrópica
		catión	anión		$m^{[100]}$	$m^{[010]}$	$m^{[001]}$	
ZnO	Wurtzite	4	4	3.41	0.35	0.35	0.35	1.008
CdO	Rocksalt	6	6	2.28	0.23	0.23	0.23	1.000
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Byxbyite	6	4	3.38	0.28	0.28	0.28	1.000
SnO <sub>2</sub>	Rutile	6	3	3.5	0.33	0.33	0.28	1.179

Existe una variedad significativa en las propiedades del CdO presentadas en la literatura, esta variedad se debe principalmente a la condición de dopaje o no dopaje en películas. Los principales agentes dopantes que se incorporan a una película de CdO son el Itrio (Y), Indio (In), Escandio (Sc) y Galio (Ga) que sustituirán a átomos de  $\text{Cd}^{2+}$  dando entonces una conductividad tipo “n” a la película y el Flúor (F) que substituirá al oxígeno obteniendo el mismo tipo de conductividad. Al dopar el CdO con In (CdO:In) depositado por arco catódico de pulso filtrado habrá variación del ancho de banda a partir del aumento del porcentaje de dopaje y a su vez una baja resistividad de alrededor  $7.2 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$  [27]; otro dopante del CdO es el estaño (Sn) preparado por baño químico en el que se puede observar el aumento en la conductividad de hasta  $10^{-2} \text{ S/cm}$  [28].

### 2.3.3 Masas efectivas

La masa efectiva depende directamente de la curvatura de las bandas en el espacio recíproco. Estas curvas a su vez determinan en parte las propiedades de transporte y la conductividad eléctrica del material. En conformidad con algunos cálculos el valor para la masa efectiva de electrones ( $m_e$ ) para el CdO es  $0.23 m_0$  ( $m_0$  es la masa del electrón) como se indica en la (Tabla 2.2). Otra fuente indica valores de  $0.494\text{-}0.567 m_0$ ,  $0.394\text{-}0.530 m_0$ , y  $0.414\text{-}0.507 m_0$  para la dirección  $\Gamma\text{-L}$ ,  $\Gamma\text{-X}$  y  $\Gamma\text{-K}$  respectivamente [9]. Algunos datos experimentales tienen  $0.33\text{-}0.46 m_0$  reportado para  $n_0$  ( $0.38 - 6.34$ )  $\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , sin embargo, esta última varía con la concentración de portadores libres de la siguiente manera  $m^* = m_0^* + cn_0$  donde  $c \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  y  $m_0^* = 0.121 m_0$  y  $n_0$  portadores *libres* [29]. Para la masa efectiva de huecos  $0.183\text{-}0.202$ ,  $0.283\text{-}0.290$  y  $0.233\text{-}0.258$  para  $\Gamma\text{-L}$ ,  $\Gamma\text{-X}$  y  $\Gamma\text{-K}$  respectivamente, con valores experimentales de  $0.222\text{-}0.128 m_0$  [9]. Normalmente, depende significativamente del método de obtención del material y las variables propias para cada depósito que modificará la estequiometría del material.

## 2.4. El CdS como película.

Las películas delgadas semiconductoras de Sulfuro de Cadmio (CdS) han sido muy investigadas debido a su potencial aplicación en el área de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [30]. Estas películas de CdS son generalmente utilizadas en celdas solares de CdTe y CuInSe<sub>2</sub> (CIS) como un material ventana, que permite el paso de fotones hacia la capa absorbente, e incluso como el semiconductor tipo “n” en la unión p-n de las celdas solares. Este material también ha sido preparado por diferentes tipos de métodos como puede ser evaporación [31], Sputtering [32], Electrodeposición [33] y Rocío Químico [34].

Comparado con otros métodos el depósito por baño químico es el más conveniente por su manera simple de aplicar en grandes áreas y economía, con alta eficiencia para su uso en celdas solares de CdTe utilizando el CdS [5].

Algunas de las propiedades del CdS como película delgada se pueden exponer en la Tabla 2.3, donde podemos observar que la resistividad de las películas es alta comparada a la del CdO. El número de portadores libres para el CdS se muestra con valores menores al del CdO y el ancho de banda óptico es similar al CdO.

**Tabla 2.3. Propiedades reportadas de películas de CdS.**

Ancho de Banda (eV)	2.33 - 2.56	[35]	-
Afinidad electrónica (eV)	-		4.5 [36]
Porcentaje de Transmitancia (%)	70 - 95 %	[35]	-
Resistividad ( $\Omega$ -cm)	$8.01 \times 10^1$	[37]	$1 \times 10^5$ [36]
Concentración de portadores ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.68 \times 10^{16}$	[37]	-
Movilidad electrónica ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )	4.64	[37]	$3 \times 10^2$ [36]
Estructura cristalina	Cúbica – hexagonal	[38]	-

## CAPITULO 3

### 3. Descripción experimental

Las películas delgadas de Óxido de Cadmio son depositadas sobre sustratos de Vidrio Corning (vidrio) y de Óxido de Estaño dopado con Flúor (FTO). El método de depósito por Baño Químico, con sus ventajas en economía, facilidad de depósito, control del proceso, control de espesor del depósito [8], es la técnica utilizada en este trabajo para el depósito de películas de CdO. Posteriormente al depósito se realiza un tratamiento térmico (TT) a 200°C durante un tiempo de 30 minutos, 1, 1.5, 2, 3 y 4 horas en un horno Marca BINDER Modelo ED-115 – UL. Con estos tratamientos se busca obtener alta conductividad de la película y el valor de ancho de banda reportado. A otras muestras se les realiza un tratamiento a 400 °C durante 15, 30 min, 1 y 2 horas en un horno Sola Basic de la Marca Linderberg con el propósito de observar la estabilidad del material mediante las características eléctricas, ópticas y estructurales al ser sometidas a más altas temperaturas utilizadas en procesos de fabricación de celdas solares con base CdTe.

Se utilizaron soluciones acuosas como son Agua desionizada (15M $\Omega$ ), Hidróxido de Amónia (29%), Peróxido de Hidrogeno (30%) y Cloruro de Cadmio (0.04M), siempre en un volumen total de solución de 80 ml. La concentración de Cloruro de Cadmio fue 0.04 M en todos los casos, las variantes fueron: a) la cantidad del Hidróxido de Amónia haciendo variar el pH de la solución (entre 10.5 y 11 de pH); b) la concentración de Peróxido de Hidrógeno; c) el tiempo de depósito entre 10 min y 20 min; y d) la temperatura entre 45 °C y 55 °C.

El depósito con mejores características se distingue por tener 63.3 ml de H<sub>2</sub>O desionizada, 8.0 ml de Hidróxido de Amónia (29%), el sustrato húmedo para su inmersión en la solución hidratada (10.5 pH), se agregan 8.0 ml de CdCl<sub>2</sub> al 0.4 M. En esta ocasión se lleva la solución hasta una temperatura de 45 °C y enseguida se deposita 0.7

ml de Peróxido de Hidrógeno (30%), se mantiene la temperatura a 45 °C por un tiempo de 10 minutos para el depósito, se corta el proceso con agua desionizada a temperatura ambiente y se realizan enjuagues ultrasónicos para retirar partículas adheridas superficialmente no estables.

El Vidrio Corning es lavado previamente en solución piraña durante 5 min y enjuagues de lavado ultrasónico (3 x 5 minutos), mientras que el FTO es limpiado con Acetona por 5 minutos, Propileno por 5 minutos y enjuagues ultrasónicos (3 x 5 minutos). Los substratos de Silicio monocristalino fueron limpiados con soluciones X1, X2 y HF (Ácido Fluorhídrico).

Posterior al depósito por baño químico se hace un tratamiento térmico a diferentes temperaturas y tiempos para la transformación de  $\text{CdO}_2$  a  $\text{CdO}$ , variando entre 100°C y 200°C hasta llegar a 400° C y tiempos entre 0.5 horas y 4 horas. Durante las pruebas se tuvieron que variar los tiempos de depósito, la temperatura y las cantidades de los compuestos, además del tiempo de tratamiento hasta obtener mejores resultados. Debido a que dilatación de los materiales estas grietas modifican la morfología de las películas, dependiendo del substrato donde la película es depositada (Vidrio Corning o FTO) se observa un comportamiento similar en trabajos anteriores [24,39].

Se realizó la caracterización de la morfología con un equipo MEB de la marca JEOL Modelo JSM-6360LV, con una energía de 5kV del cañón a temperatura ambiente en donde se puede observar que las películas con mayor tiempo de tratamiento muestran una mayor deformación (no para todas las temperaturas).

La caracterización de Rayos X fue realizada con un equipo de Marca PANalytica Modelo Xpert-Pro, con el cual se realizaron las pruebas con Angulo Rasante de 1° y tubo de Cu en intervalos de 0.04° desde 20° hasta 100° de  $2\theta$ .

Las pruebas realizadas con Transmitancia IR (FTIR) fueron hechas a películas depositadas sobre Silicio monocristalino. Los depósitos hechos con las mismas condiciones a las depositadas sobre Vidrio y FTO y los tratamientos térmicos a 200 °C

entre 1 hora y 4 horas, todo lo anterior en un equipo de la Marca Nexus Modelo 470 ESP FT-IR en el rango de  $500 - 6000 \text{ cm}^{-1}$  (Numero de onda, k).

La caracterización de Transmitancia de UV-Visible se hizo con un equipo de la Marca Jasco Modelo V-600 Series, en los rangos de Longitud de Onda entre 300 nm y 1100 nm para dicha prueba, las películas estaban depositadas sobre substrato de Vidrio y FTO.

La resistividad del material policristalino después de haberse realizado el proceso de depósito por baño químico y los tratamiento térmicos es determinada a partir de mediciones de corriente-voltaje respectivamente, realizadas directamente con el método de 4 puntas de Oro (Au) y posteriormente cambiando las puntas para realizar pruebas de Efecto Hall con corriente de  $1 \times 10^{-6}$  Ampere y campo magnético de 5500 Gauss. Se colocaron contactos óhmicos de In por evaporación en las películas.



## CAPITULO 4

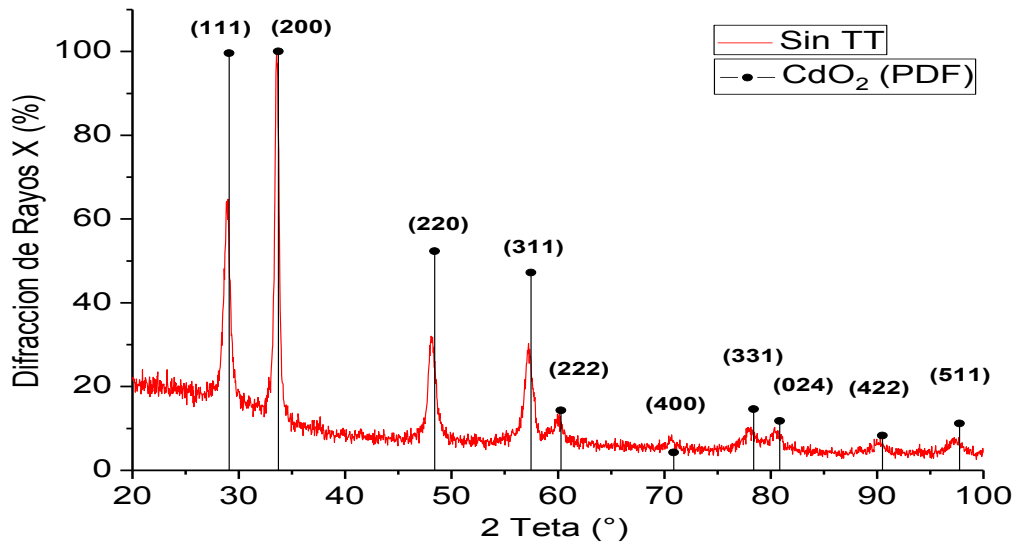
### 4. Resultados y Discusión

Los experimentos realizados a películas de CdO depositadas sobre Vidrio Corning y FTO fueron hechos con el objetivo de establecer parámetros de depósito en el Baño Químico, parámetros de temperatura y tiempo en el tratamiento térmico que permitan la producción de películas con propiedades óptimas que se cree pueden favorecer el aumento en eficiencia de celdas solares de CdS/CdTe substituyendo la capa ventana. Para ello, la caracterización morfológica (MEB) y estructural (Rayos X) fueron principalmente la base de pruebas, en las que se encontraron variantes dependientes del depósito por baño químico y del tratamiento térmico. Son también las pruebas de Efecto Hall, Transmitancia UV-Visible y Transmitancia IR caracterizaciones que nos permiten observar diferencia en las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de las películas para dicho fin.

#### 4.1. Caracterización Estructural (Difracción de rayos X).

##### 4.1.1. Difracción de Rayos X del CdO en substrato de Vidrio Corning.

Los estudios de difracción de Rayos X obtenidos de las películas elaboradas por baño químico a temperatura de 45 °C por 10 minutos con pH de 10.5 sin tratamiento térmico se comparan con el patrón de difracción de polvos de Rayos X (PDF) para el Dióxido de Cadmio ( $\text{CdO}_2$ ), en forma de cristales en sistema cúbico, espacio grupal Pa-3, número de espacio grupal 205 en la (Figura 4.1.1) [40]. La comparación nos muestra que obtenemos  $\text{CdO}_2$  después del baño químico y antes del tratamiento térmico, con valores de constante de red de 5.33 Å, una diferencia de 0.017 Å con el PDF del mismo y un tamaño de cristal de 10.7 nm promedio.



**Figura 4.1.1. Difracción de rayos X de película depositada sobre vidrio sin tratamiento térmico en comparación con el patrón de difracción de polvos (PDF) para el CdO<sub>2</sub>.**

En las películas con tratamiento térmico a 200 °C desde 1 hora hasta 4 horas se observó policristalización con cristales de sistema cúbico, espacio grupal  $Fm3m$ , número de espacio grupal 225 [19] de CdO. Es decir, que las películas sometidas a tratamientos térmicos a partir de 1 hora a 200 °C son películas que se transformaron a CdO como lo indica la Figura 4.1.2. En esta misma figura se pueden observar claramente la reflexión de los planos (111), (200), (220), (311), (222), sin embargo, los planos (400), (331) y (420) son menos apreciables y presentan complejidad para su estudio. Los cálculos realizados utilizando la Ley de Bragg para rayos X nos muestran que el parámetro de red obtenido es de 4.71 Å (Tabla 4.1.5), para los tiempos de tratamiento mostrados, con una variación de 0.015 Å al reportado en el PDF de CdO correspondiente a 4.6953 Å. En la Figura 4.1.3 se muestra el espectro de difracción de la película con tratamiento térmico durante 2 horas en comparación con el patrón de difracción de polvos del CdO, con el cual observamos claramente, que el material resultante después del tratamiento corresponde a CdO.

Analizando los datos por medio de Factores de Textura (Tabla 4.1.1) obtenidos del espectro de difracción de rayos X, no se observa orientación preferencial de ninguna de las películas sometidas a 200 °C. Referente al tamaño de cristal el cálculo se realizó con la ecuación de Scherrer y haciendo ajustes de los picos con OriginPro 8 se obtuvieron los

anchos de las alturas medias de los picos (FWHM) para dicho cálculo. Al obtener los valores después del cálculo (Tabla 4.1.5) se llega a la conclusión de que no existe relación entre el tamaño de cristal y el tiempo de tratamiento térmico a 200 °C, pues no se observa un cambio considerable del tamaño del cristal al variar el tiempo de tratamiento.

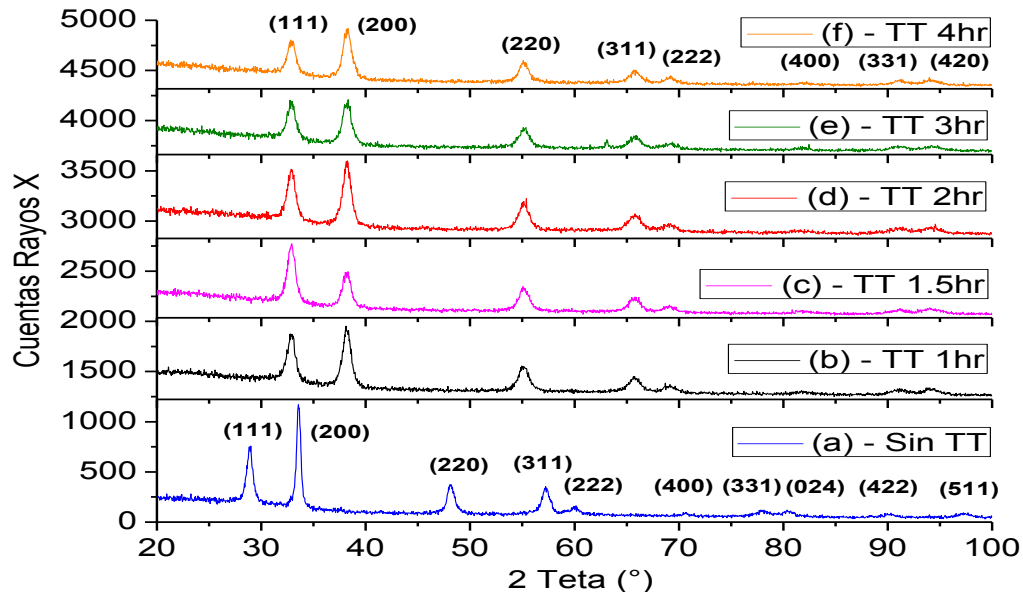


Figura 4.1.2. Difracción de rayos X de películas depositadas sobre Vidrio sin TT (a) y con TT a 200 °C (b, c, d, e, f).

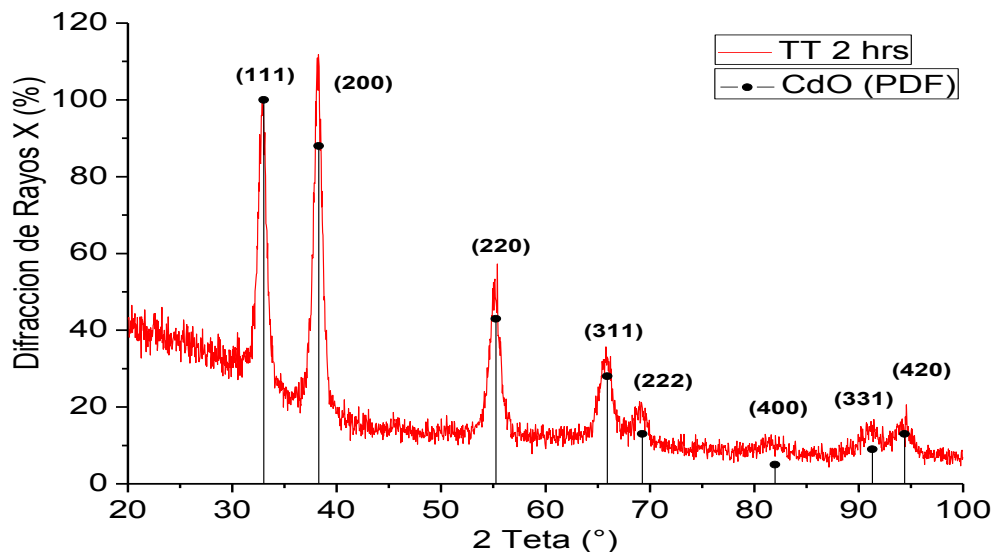
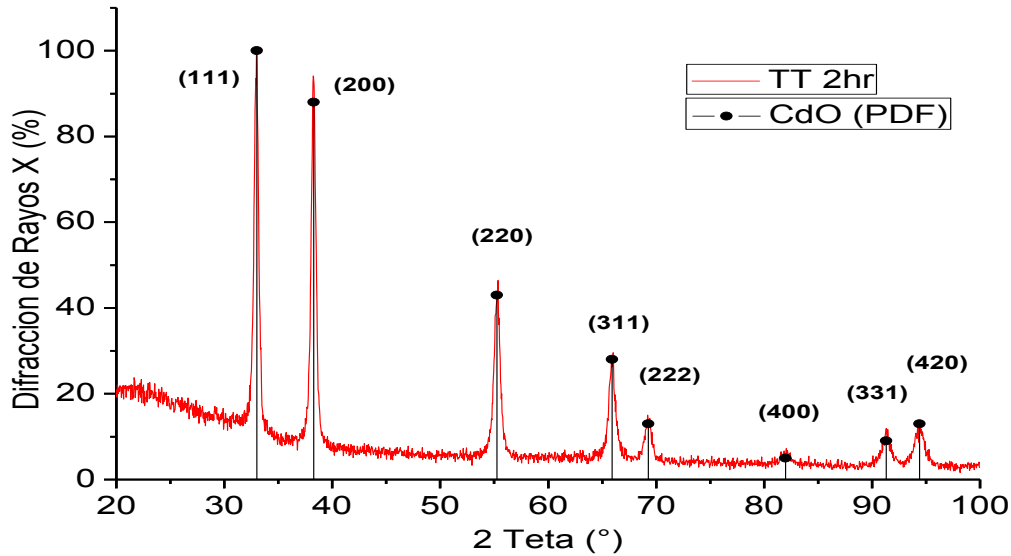


Figura 4.1.3. Difracción de rayos X de película depositada sobre vidrio con TT a 200 °C por 2 hrs en comparación con patrón de difracción de polvos (PDF) de CdO.



**Figura 4.1.4. Difracción de rayos X de película depositada sobre vidrio con TT durante 2 hrs a 400 °C en comparación con el patrón de difracción de polvos para el CdO.**

Para el estudio estructural de las películas de CdO sometidas a 400 °C se toman los mismos parámetros que con las películas a 200 °C. Se confirmó que después de los tratamientos térmicos a diferentes tiempos se obtienen películas de CdO policristalino con estructura cúbica (Figura 4.1.4), con difracción en los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420).

El parámetro de red y el tamaño de cristal se pueden observar en la Tabla 4.1.5 para los diferentes tiempos a 400 °C. El tamaño del cristal es mayor cuando se realizan tratamientos térmico a 400 °C que a 200 °C, es decir, hay una relación directa entre el tamaño de cristal y la temperatura de tratamiento térmico observado también en la literatura [13,25]. El parámetro de red difiere 0.005 Å aproximado en comparación con el valor indicado en el PDF del CdO, lo cual también nos indica que se está presentando una estructura cúbica estable con alta calidad estequiométrica.

Los Factores de textura (Tabla 4.1.2) nos indican que existe policristalinidad en la película. Por la poca diferencia entre los factores podemos decir que se tiene una mayor distribución en la orientación de los cristales que en las películas sometidas a 200 °C, por lo que, no se observa una orientación preferencial en cualquier muestra con tratamiento térmico a 400 °C.

**Tabla 4.1.1. Factor de Textura de películas de CdO sobre Vidrio a 200 °C en función del tiempo de TT.**

Tiempo TT (hr)	Planos de difracción							
	111	200	220	331	222	400	331	420
1	0.84	1.00	0.97	1.06	1.44	2.11	1.50	1.06
1.5	1.00	0.71	0.98	1.00	1.21	2.02	1.35	0.91
2	0.79	1.00	0.98	1.00	1.29	1.99	1.42	1.06
3	0.86	1.00	1.01	1.10	1.56	2.33	1.50	1.08
4	0.71	1.00	0.96	0.97	1.46	2.02	1.50	1.00

**Tabla 4.1.2. Factor de Textura de películas de CdO sobre Vidrio a 400 °C en función del tiempo de TT.**

Tiempo TT (hr)	Planos de difracción							
	111	200	220	331	222	400	331	420
15 minutos	0.66	1.00	0.80	0.80	0.91	1.03	1.04	0.71
25 minutos	1.00	1.12	1.04	1.07	1.32	1.59	1.24	1.11
1 hora	0.84	1.00	0.90	0.96	1.14	1.40	1.21	0.81
2 horas	1.00	1.07	1.08	1.06	1.10	1.44	1.32	1.01

#### 4.1.2. Difracción de Rayos X del CdO en sustrato FTO.

Para el caso de la película de CdO depositada sobre FTO se utilizan las mismas condiciones de depósitos que las anteriores muestras sobre vidrio y se analiza el espectro de difracción de rayos X obtenidos en comparación con PDF de CdO<sub>2</sub> [40], CdO [19] y espectro de difracción de rayos X del sustrato de FTO sin depósito.

La comparación cualitativa de la muestra depositadas por Baño Químico antes del tratamiento térmico con los patrones de difracción (Figura 4.1.5), nos muestra la difracción de los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (024), (422) y (511) correspondientes para el CdO<sub>2</sub>. Aunado a ellos aparece también la difracción de Rayos X de la capa de FTO, pues los rayos X atraviesan la capa de CdO<sub>2</sub> superponiendo los espectros de cada material aunque las pruebas sean realizadas con la técnica de ángulo rasante.

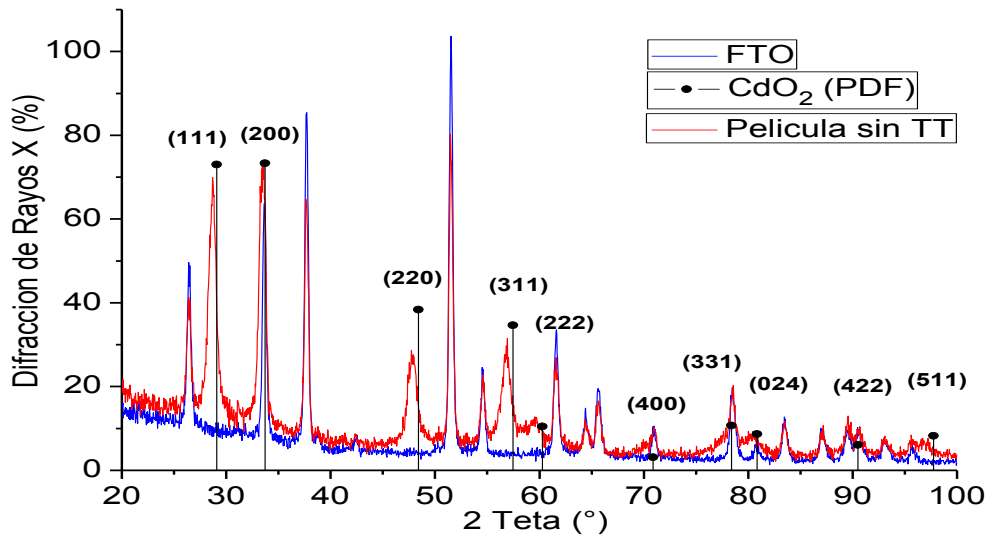


Figura 4.1.5. Difracción de rayos X de película sin TT vs FTO y CdO<sub>2</sub> (PDF).

Después del análisis del espectro (Figura 4.1.5) para películas sin tratamiento podemos observar que existe un pequeño desplazamiento hacia la izquierda del espectro (aproximado de 0.047 Å) con respecto al espectro del PDF de CdO<sub>2</sub>, este desplazamiento puede deberse a los intersticios de moléculas como OH<sup>-</sup> y NH<sub>4</sub> causantes de microesfuerzos en la red (ver Transmitancia en IR más adelante). Los resultados anteriores se analizaron por medio de un ajuste de curvas en el programa OriginPro 8 con el cual se pudo hacer la separación de curvas y obtener valores cercanos aproximados de la difracción.

Posteriormente se realiza el estudio de las películas con tratamiento térmico a 200 °C y 400 °C sobre sustrato FTO, similar que con la muestra sin tratamiento, las difracción de rayos X son comparadas con el PDF del CdO y con la difracción de rayos X de la película de FTO (Figura 4.1.6). En esta gráfica podemos observar que la difracción de la muestra sometida a 200 °C durante 2 horas de tratamiento térmico correspondiente a una película de CdO y sumado a esta la difracción de la película de FTO. Es decir, después de los tratamientos térmicos a 200 °C por 1 hora la película, al igual que en sustrato de vidrio, se transforma de CdO<sub>2</sub> a CdO, el mismo caso para 400 °C a partir de 15 minutos de tratamiento.

Encontramos que para la constante de red existe una variación de 0.015 Å como máximo. Para el tamaño de cristal el comportamiento es similar al mostrado por las muestras de CdO sobre vidrio, que nos indican que la variación del tamaño de cristal es dependiente solamente de la temperatura y no del tiempo de tratamiento térmico (Tabla 7). Los factores de textura calculados para muestras expuestas a 200 °C (Tabla 4.1.3) y 400 °C (Tabla 4.1.4) por diferentes tiempos de tratamiento no mostraron una diferencia significativa entre los mismos indicando que no existe una orientación preferencial.

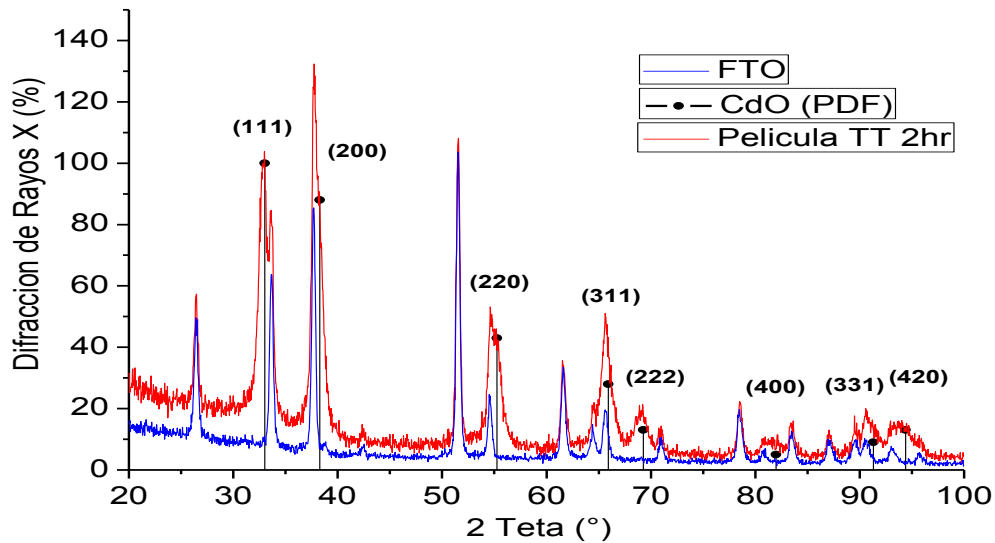


Figura 4.1.6. Difracción de rayos X de película con TT a 200 °C por 2 hrs vs FTO y CdO (PDF).

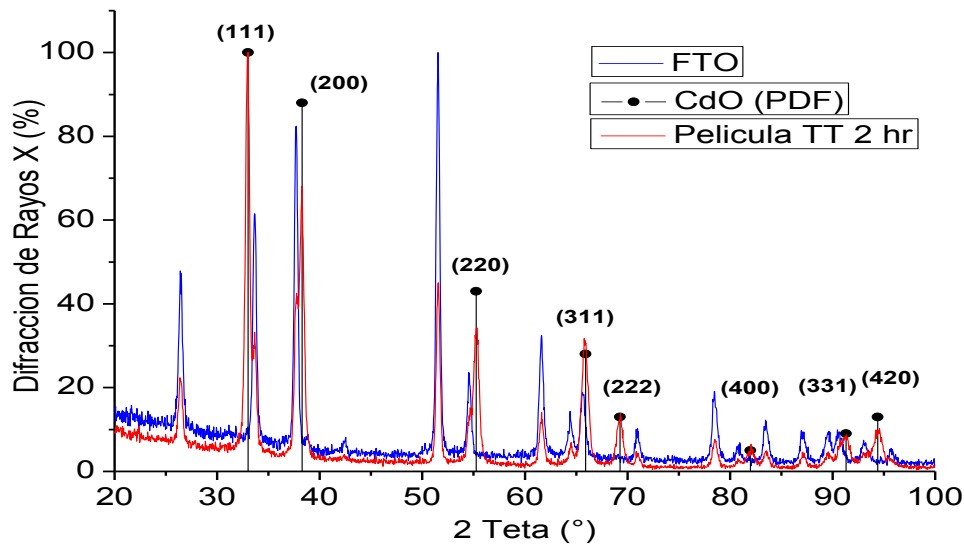


Figura 4.1.7. Difracción de rayos X de película con TT a 400 °C por 2 hrs vs FTO y CdO (PDF).

**Tabla 4.1.3. Factores de Textura de películas de CdO sobre FTO a 200 °C en función del tiempo de TT.**

Tiempo TT (hr)	Planos de difracción							
	111	200	220	331	222	400	331	420
1	1.00	0.46	0.75	0.88	1.12	0.84	0.61	0.52
1.5	1.00	0.5	0.70	**	1.12	0.62	0.75	0.49
2	1.00	0.853	0.92	1.51	1.29	0.71	1.03	0.72
3	1.00	0.46	0.71	0.87	0.97	0.62	0.58	0.59
4	1.00	0.44	0.722	**	1.00	0.7	0.49	0.56
** Valor no obtenido								

**Tabla 4.1.4. Factor de Textura de películas de CdO sobre FTO a 400 °C en función del tiempo de TT.**

TT (tiempo)	Planos de difracción							
	111	200	220	331	222	400	331	420
15 minutos	1.00	0.76	0.91	**	0.99	1.28	0.90	0.77
25 minutos	1.00	0.79	0.95	0.69	1.27	1.16	0.79	0.88
1 hora	1.00	0.73	0.81	**	1.13	**	1.10	0.83
2 horas	1.00	0.88	0.99	0.91	1.22	0.9	0.78	0.85
** Valor no obtenido								

**Tabla 4.1.5. Parámetros de Red (a) y Tamaño de Cristal ( $\tau$ ) de películas de CdO a 200 °C y 400 °C.**

Tiempo TT (hr)	200 °C				400 °C			
	a (Å)*	$\tau$ (nm)*	a (Å)**	$\tau$ (nm)**	a (Å)*	$\tau$ (nm)*	a (Å)**	$\tau$ (nm)**
0.25	-	-	-	-	4.696	16.63	4.698	18.21
0.5	-	-	-	-	4.7	18.21	4.698	18.21
1	4.71	10.01	4.71	8.62	4.696	16.97	4.698	19.98
1.5	4.71	8.27	4.70	8.62	-	-	-	-
2	4.71	9.90	4.71	9.00	4.7	18.62	4.698	18.61
3	4.71	9.45	4.70	9.00	-	-	-	-
4	4.71	9.67	4.70	9.00	-	-	-	-
* Substrato Vidrio, **Substrato FTO								



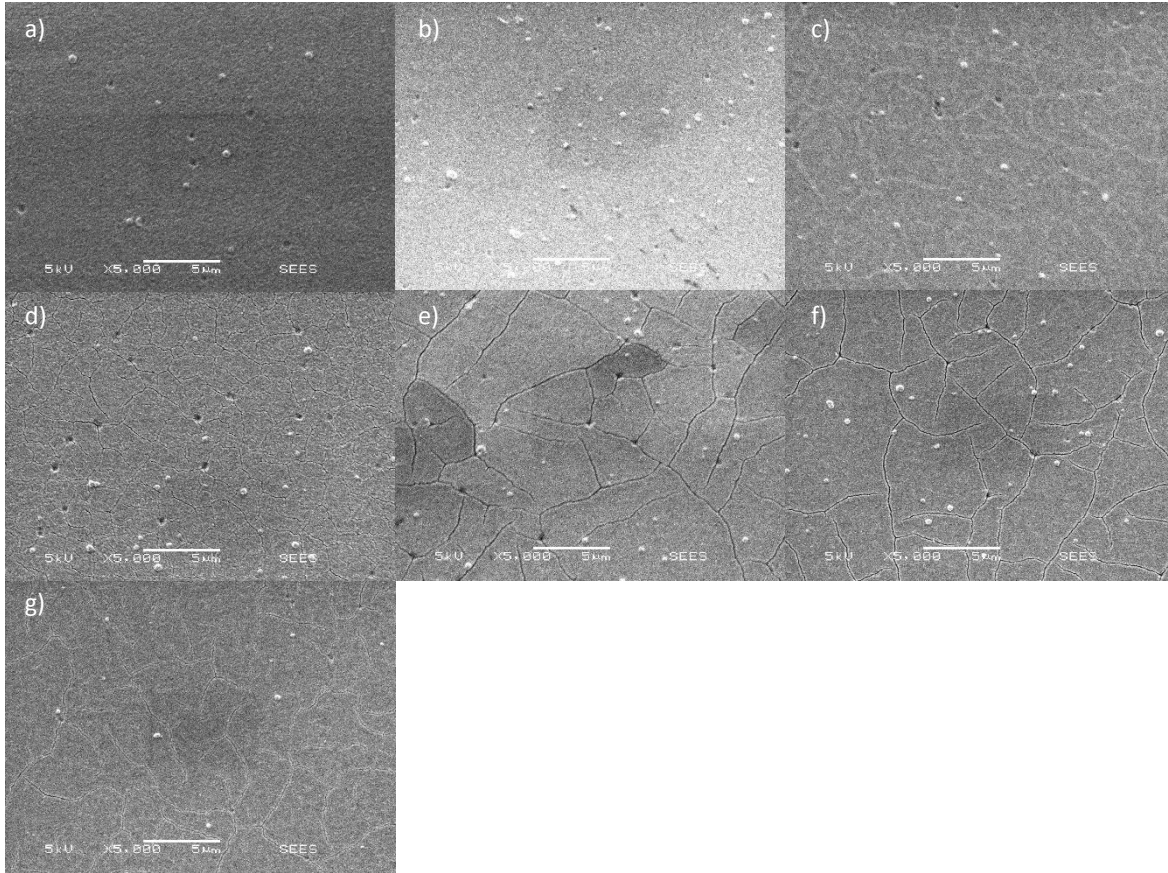
## **4.2. Caracterización Morfológica (Microscopia Electrónica de Barrido, MEB).**

El análisis de la morfología de las películas depositadas de CdO se realizó mediante la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con el fin de observar textura y forma de las películas obtenidas del depósito por baño químico antes y después del tratamiento térmico. En las imágenes podemos observar la molécula de CdO en forma de pequeñas esferas (conglomeraciones de cristales) unidas entre sí.

### **4.2.1. MEB de CdO depositado sobre vidrio.**

Al observar las imágenes de las muestras depositadas por baño químico a 45 °C por 10 minutos en el microscopio se aprecia una conglomeración de granos en la superficie formando una película uniforme de CdO<sub>2</sub> (Figura 4.2.1-a). Después del tratamiento térmico a 200°C por 30 minutos (Figura 4.2.1-b) se puede observar que no hay un cambio significativo morfológico en la muestra. El color de las películas es amarillo traslucido, sin embargo, posterior a 48 horas a presión atmosférica estas mismas películas se convirtieron en películas blancas no traslucidas, por lo que no se sigue realizando análisis de las mismas.

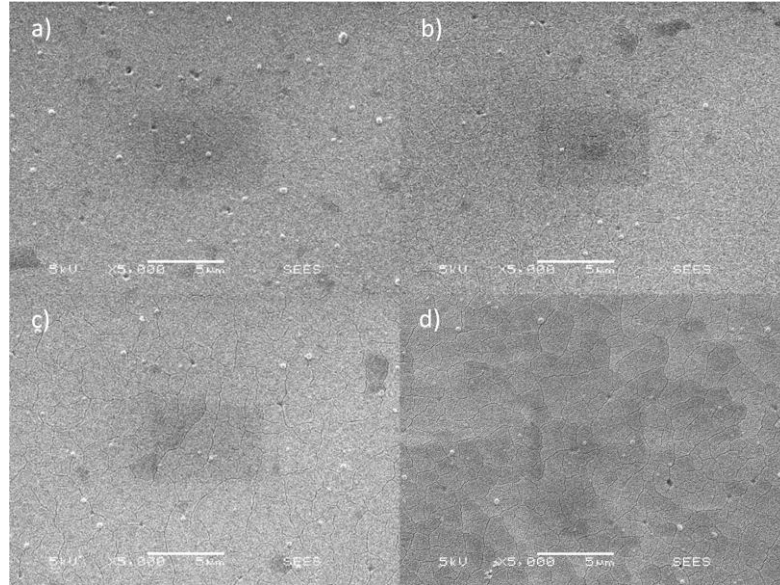
Con un tratamiento térmico de 200°C por 1 hr (Figura 4.2.1-c) se observa la aparición de grietas en las películas, posiblemente causadas por la dilatación del material, por la transformación de la película de CdO<sub>2</sub> a CdO y por el desprendimiento de moléculas restantes de la solución del baño químico. La muestra sometida a 200°C durante 1.5 horas (Figura 4.2.1-d) se comporta de forma similar a la anterior mostrando un agrietamiento significativo. Cuando el material se somete a 200°C durante 2 horas (Figura 4.2.1-e) se visualizan grietas de mayor tamaño que con menor tiempo de tratamiento. Las muestras expuestas a 200°C por 3 horas (Figura 4.2.1-f) y 4 horas (Figura 4.2.1-g) muestran un comportamiento parecido que a 2 horas de tratamiento. Por lo tanto, podemos deducir que las grietas aumentan dependiendo el tiempo de tratamiento, sin embargo, el comportamiento cambia después de 3 horas de tratamiento térmico [24,39].



**Figura 4.2.1. Imagen de MEB de depósito por BQ de películas delgadas de CdO sobre Vidrio Corning, a) Sin TT, y con TT por b) 30 min, c) 1 hora, d) 1.5 hrs, e) 2 hrs, f) 3 hrs, g) 4 hrs.**

Después de exponer las películas a tratamientos a 400 °C se observaron grietas cuando el tiempo de tratamiento es mayor a 15 minutos y hasta 2 horas (Figura 4.2.2), por lo que se puede decir, que mostraron un comportamiento similar a las muestras depositadas a 200 °C. Con estos tratamientos térmicos no se observa un cambio en el tamaño de grietas dependiente del tiempo de tratamiento.

En todas las películas se presentan granos en la superficie que fueron adheridos durante el proceso de depósito. También aparecen orificios (pinholes), los cuales pueden deberse al desprendimiento de granos que no tenían suficiente adherencia y que durante los procesos de limpieza fueron removidos de la superficie.

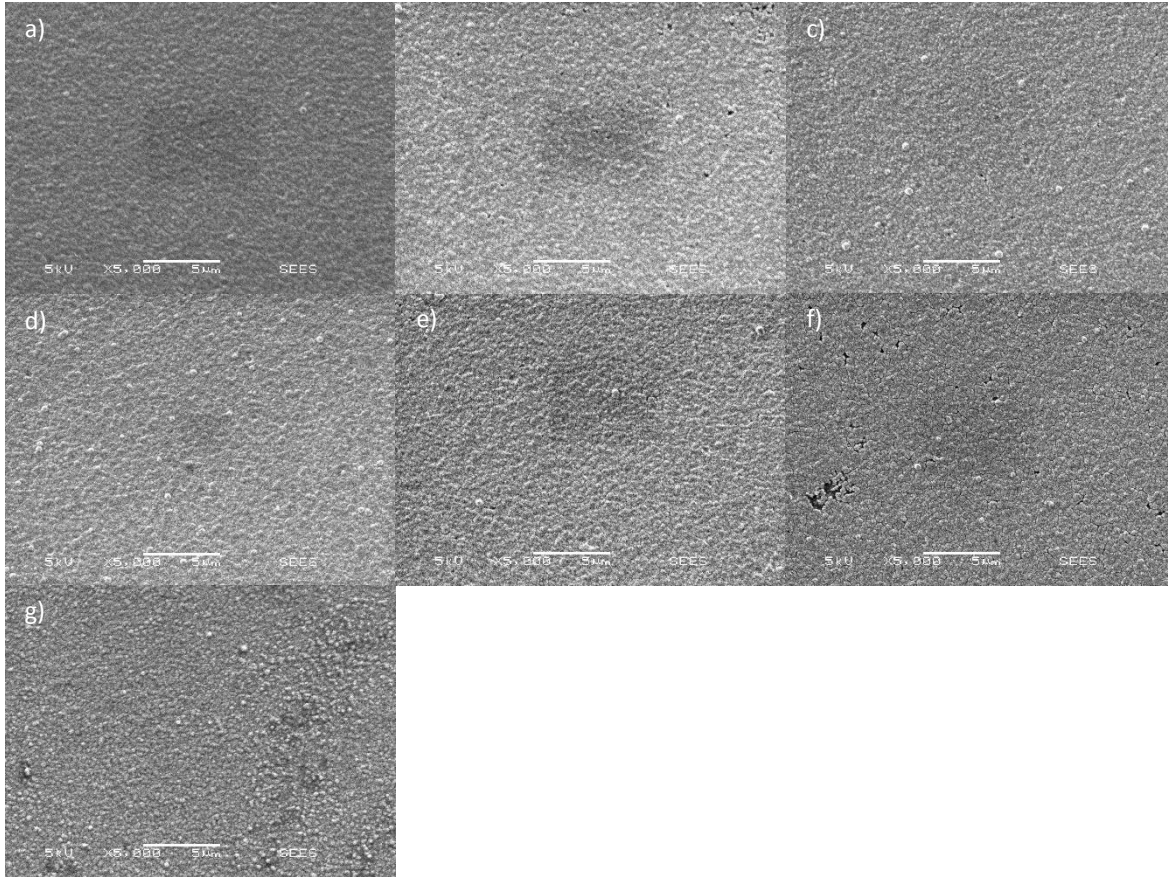


**Figura 4.2.2. Imagen de MEB de depósito por BQ de películas delgadas de CdO sobre Vidrio Corning con TT a 400 °C por a) 15 min, b) 30 min, c) 1 hr y d) 2 hrs.**

#### **4.2.2. MEB de CdO depositado sobre FTO.**

Se utilizó el equipo anteriormente indicado para realizar las pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido a películas de CdO sobre sustrato de FTO. A diferencia de las muestras depositadas sobre vidrio Corning se puede observar claramente una diferente textura de la película, este debido a que el sustrato FTO tiene una morfología más rugosa a la del vidrio Corning en la superficie.

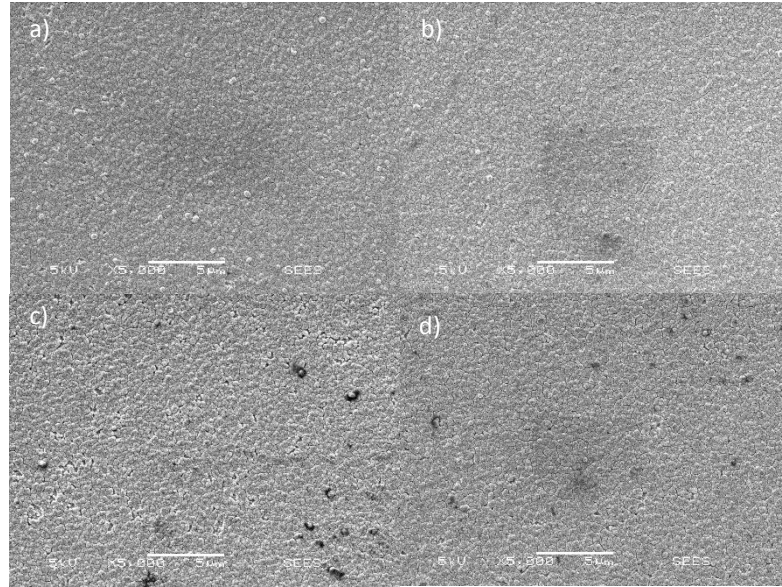
La película que no tiene tratamiento térmico (Figura 4.2.3-a) está constituida de CdO<sub>2</sub> y otros compuestos (OH<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) en baja cantidad que después de ser depositada por Baño Químico muestra una morfología rugosa integrada de “esferas”. Se tienen algunas partículas suspendidas sobre la película que indican nuevas nucleaciones para la siguiente capa de granos. A diferencia de las muestras depositadas por baño químico sin tratamiento térmico (Figura 4.2.3-a), las películas con tratamiento a 200°C por diferentes tiempos a partir de 30 minutos (Figura 4.2.3 b-g) muestran una modificación en la morfología en forma de grietas, al igual que con películas depositadas sobre vidrio corning, el tamaño de las grietas no es dependiente del tiempo del tratamiento térmico y son estas última de menor tamaño que las mostradas en películas a 200 °C.



**Figura 4.2.3.** Imagen de MEB de depósito por BQ de películas de CdO sobre FTO, a) Sin TT, y con TT por b) 30 min, c) 1 hora, d) 1.5 hrs, e) 2 hrs, f) 3 hrs, g) 4 hrs.

Este agrietamiento a diferencia de las películas en substrato en vidrio disminuye debido a la rugosidad del substrato de FTO y la razón por la que las grietas aparecen es similar que en el vidrio, pues al haber aumento de temperatura habrá dilatación de los materiales, y también puede deberse a la transformación de compuestos como el  $\text{CdO}_2$  a CdO junto con la evaporación de otros compuestos de la solución del baño químico.

Se puede observar en la Figura 4.2.4 que existe un agrietamiento de las películas a temperaturas de 400 °C, sin embargo, este sigue siendo similar al que muestran las películas recocidas a 200 °C. Para las películas con tiempos de tratamiento de 1 hora y 2 horas a 400 °C (Figura 4.2.4 c-d) se observa un cambio en la morfología apareciendo un número mayor de defectos superficiales como “pinholes”, provocados probablemente por el tiempo a que son sometidas las muestras a esa temperatura.



**Figura 4.2.4. Imagen de MBE de depósito por BQ de películas de CdO sobre FTO con TT a 400 °C por a) 15 min, b) 30 min, c) 1 hr y d) 2 hrs.**

### 4.3. Caracterización Óptica

#### 4.3.1. Transmitancia en el IR

Se hizo la caracterización de transmitancia en el Infrarrojo (IR) en el rango 500-6000  $\text{cm}^{-1}$  (número de onda) para las películas en un sustrato de silicio monocristalino a temperatura ambiente y presión atmosférica antes de estar sometida al tratamiento térmico (Figura 4.3.1-a) y después del tratamiento térmico durante 2 horas a 200 °C (Figura 4.3.1-b).

Se espera la presencia de radicales  $\text{OH}^-$  y  $\text{NH}_4$  después del depósito y antes del tratamiento térmico las cuales aparecen con sus máximos en los números de onda 3450 y 3300  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, como una banda de absorción extendida por la superposición de estas dos bandas. A su vez también puede verse una banda de absorción en 1000  $\text{cm}^{-1}$  que al parecer nos indica una molécula de enlace simple N-O [41].

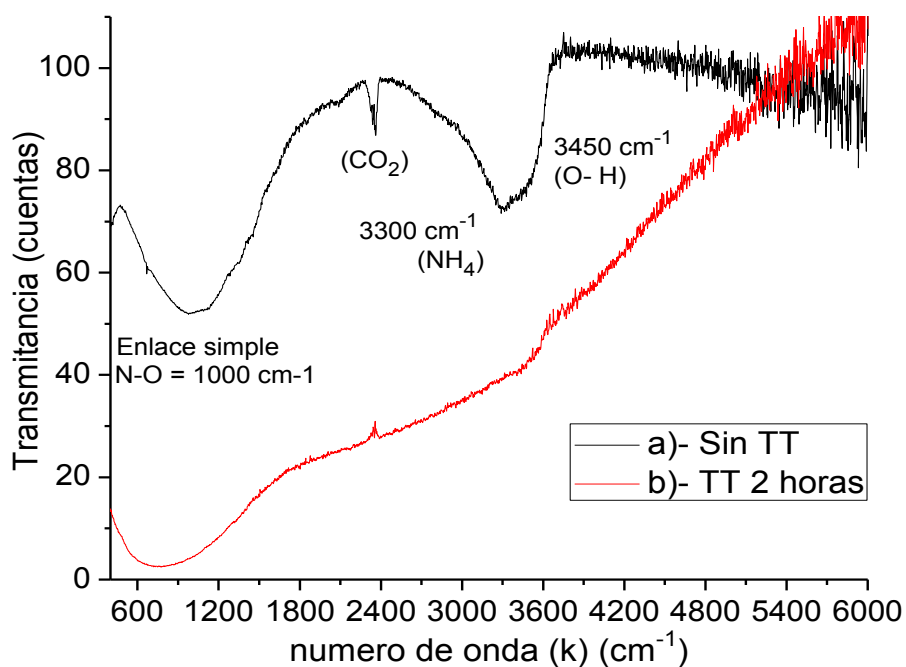


Figura 4.3.1. FTIR de película a) sin TT de  $\text{CdO}_2$  y b) con TT por 2 horas a 200 °C de CdO sobre sustrato de Silicio monocristalino.

Debido al tratamiento térmico durante 2 horas a 200 °C se observa que desaparecen las bandas de absorción correspondientes a los radicales antes mencionados ( $\text{OH}^-$  y  $\text{NH}_3$ ), sin embargo, sigue apareciendo una banda poco pronunciada en el rango  $3450 \text{ cm}^{-1}$  que puede deberse a la absorción por parte del radical O-H. Por otro lado, hay una reducción de la transmitancia IR en el rango  $500 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $3500 \text{ cm}^{-1}$  en comparación con la película no tratada, esta puede explicarse considerando que antes del tratamiento térmico existe un material  $\text{CdO}_2$  con baja densidad portadores libres, y después del mismo aumenta la cantidad de portadores libres (plasma de electrones) justificando con estos la reducción de la transmitancia.

Después del tratamiento hay un cambio de fase a CdO como lo indican los estudios de Rayos X y la densidad de portadores se incrementa causando una degeneración del semiconductor ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) como lo indicamos en la caracterización eléctrica. Además de tener valores de masa efectivas de electrones de  $0.2 m_0$  y huecos de  $0.05 m_0$  [17], habrá una fuerte absorción por la oscilación del plasma de electrones libres. Entonces podemos deducir que durante la transformación del material desaparecen los radicales  $\text{OH}^-$  y  $\text{NH}_4$  que eran subproductos del baño químico [17] y aumenta la cantidad de portadores libres activos eléctricamente para estas películas.

La frecuencia del plasma de electrones en el semiconductor la podemos obtener de la siguiente manera:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{\epsilon m^*}}$$

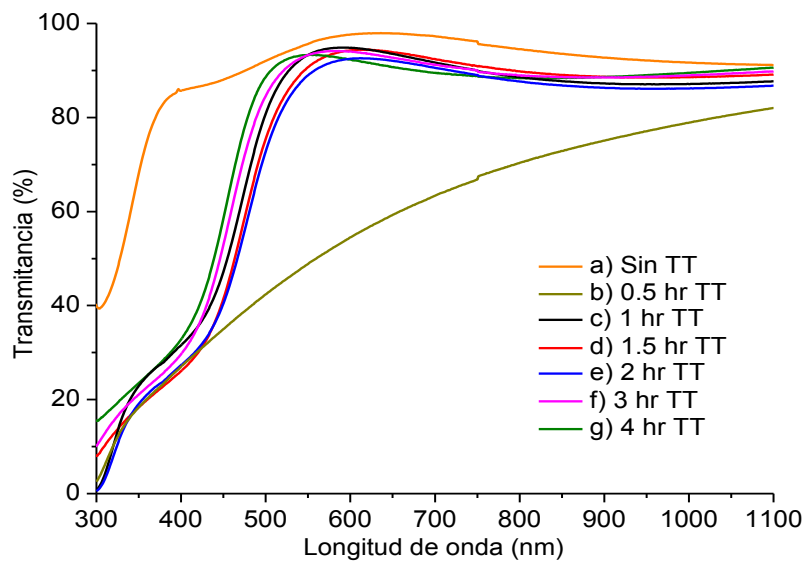
donde " $\omega_p$ " es la frecuencia de plasma, " $n$ " la densidad de portadores libres con  $(62.7 \pm 21.8) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , " $e$ " es la carga del electrón, " $\epsilon$ " es la permitividad absoluta del material  $21.9 \times \epsilon_0 \text{ F/m}$  y " $m^*$ " es la masa efectiva de electrones para el CdO de  $0.23 m_0$ .

### 4.3.2. Transmitancia en UV-Visible

La caracterización de Transmitancia UV-Visible se realizó en los rangos de longitud de onda entre 300 nm y 1100 nm a temperatura ambiente y presión atmosférica en películas con espesores como se indica en la (Tabla 4.3.1).

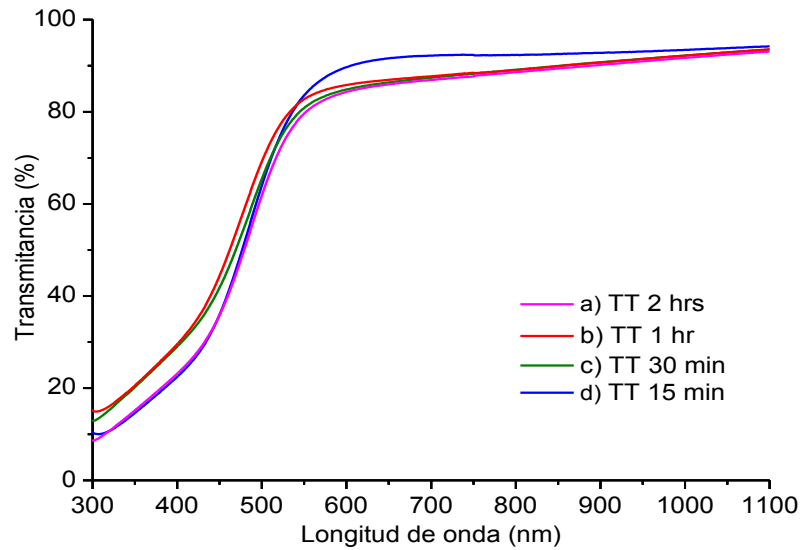
#### 4.3.2.1. *Transmitancia del CdO sobre Vidrio Corning.*

La transmitancia de las películas de CdO varía respecto al tiempo de tratamiento térmico al que es expuesto. En la Figura 4.3.2 se muestra el porcentaje de transmitancia para las películas con tratamiento térmico a 200 °C por 30 minutos (Figura 4.3.2-b) siendo diferente a las demás. Sin embargo, estas películas después de estar expuestas por 48 horas a presión atmosférica el material se transforma (no estudiado en este trabajo), por lo que, se estudiaron películas con mayor tiempo de tratamiento térmico a 200 °C. En el caso de las muestras a 200 °C tratadas por 1 hora, 1.5 horas y 2 horas se observa que tienen un mayor porcentaje de transmitancia que las muestras con mayor tiempo de tratamiento como son las muestras de 3 y 4 horas. Todas las anteriores muestran un porcentaje de transmitancia alrededor del 91% valor promedio en el rango 550 – 1100 nm.



**Figura 4.3.2. Transmitancia UV-Vis de películas a) sin TT y b-g) con TT a 200 °C sobre Vidrio Corning.**



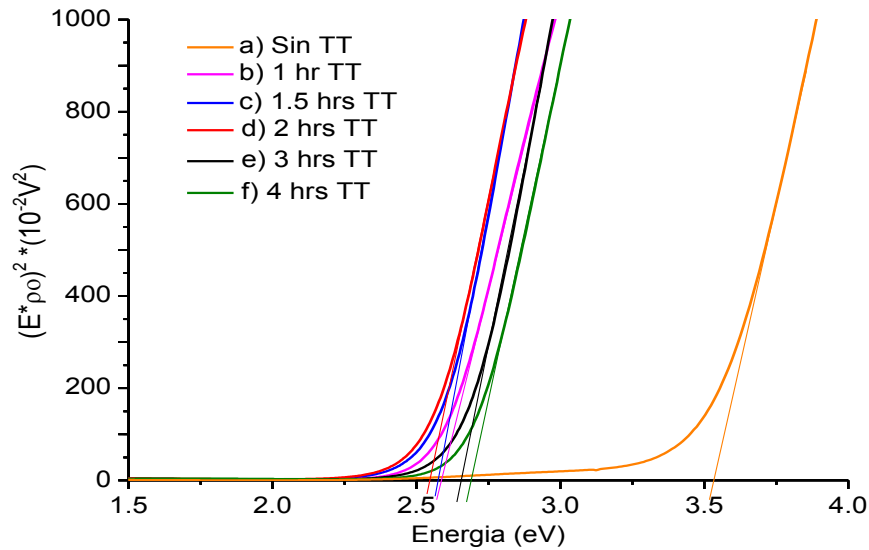


**Figura 4.3.3. Transmitancia UV-Vis de películas a-d) con TT a 400 °C sobre Vidrio Corning.**

El alto porcentaje de transmitancia en una capa ventana para una Celda Solar permitiendo el mayor paso de fotones a la capa “Base” aumentando así la eficiencia. Para las películas sometidas a 400 °C la transmitancia promedio de las películas se reduce en un 88% para tiempos mayores a 30 minutos (Figura 4.3.3 a-c) y para 15 minutos (Figura 4.3.3 d) un promedio de 90% en el rango 550 nm – 1100nm.

Podemos ver que las películas tratadas a 200 °C y a 400 °C a los diferentes tiempos presentan dos bordes de absorción, uno en el rango 450 nm - 550 nm que más tarde al calcular el ancho de banda vemos que corresponde al CdO. El segundo borde de absorción es en el rango de 300 nm – 450 nm, que al no haber transformación completa durante el tratamiento térmico, es posiblemente que pertenezca al material CdO<sub>2</sub>.

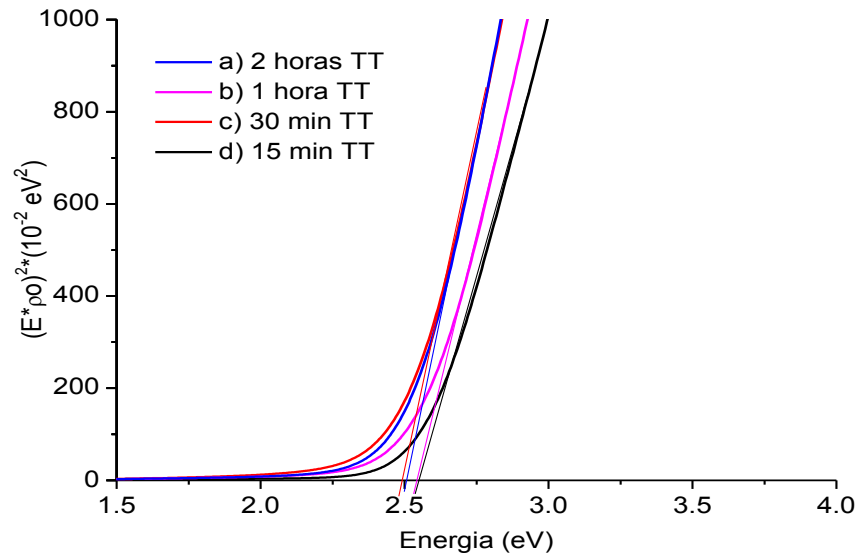
Por último tenemos las películas depositadas a 45 °C por 10 minutos con un pH de 10.5 sin tratamiento térmico (Figura 4.3.2-a), esta presenta un porcentaje de transmitancia mayor que las muestras con tratamiento térmico con un valor de 93% promedio en el rango 400 nm – 1100 nm, y un borde de absorción en el rango 300 nm - 400 nm correspondiente a el CdO<sub>2</sub> con relación a las pruebas de difracción de rayos X.



**Figura 4.3.4.  $(E^*\rho_0)^2$  vs Energía (eV) de películas a) sin TT y b-f) con TT a 200 °C sobre Vidrio Corning, ( $\rho_0 = \alpha*t$  donde  $t$  = espesor de la película).**

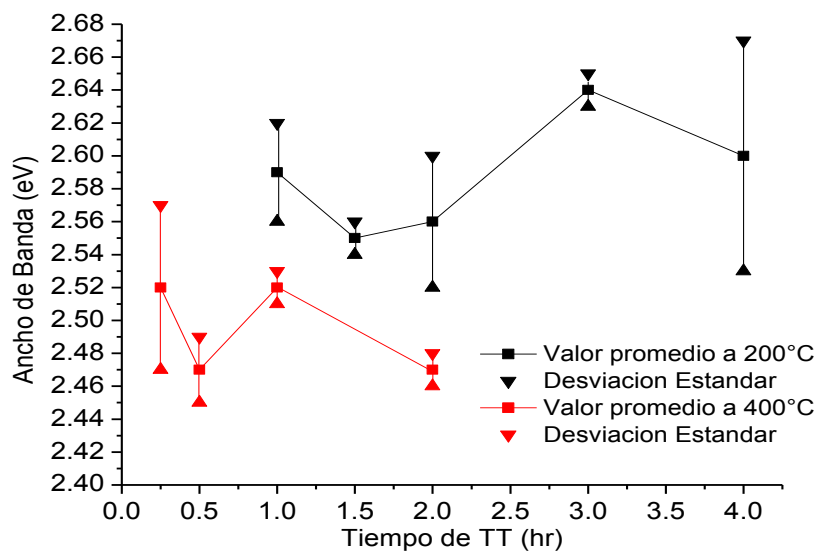
Para la obtención del valor del ancho de banda óptico ( $E_g$ ) de las películas sin tratamiento térmico (Figura 4.3.4-a) y con tratamiento térmico durante diferentes tiempos (Figura 4.3.4 b-f) se elaboran las gráficas a partir del cálculo de  $(E^*\rho_0)^2$  vs Energía en la que  $\rho_0 = \alpha*t$  ( $\rho_0$ =densidad óptica). Si extrapolamos cada una de las líneas obtenemos el valor del  $E_g$  en el cruce con el eje X (Energía), antes se realizó el cálculo del coeficiente de absorción. La energía característica  $E_g$  es debida a la transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, valor muy similar entre ellos con  $2.56 \pm 0.04$  eV para las muestras con tratamiento térmico de 2 horas a 200 °C (Tabla 4.3.1). Un análisis similar para el caso de las muestras sin tratamiento térmico obtenemos un valor de 3.56 eV de  $E_g$ .

Analizando los valores de los anchos de banda óptico para las películas expuestas a 200 °C no se observa que haya una dependencia con el tiempo de tratamiento térmico como se observa en la Tabla 4.3.1, pues los valores son similares entre sí. Podemos entonces confirmar que existe una transformación del material después del tratamiento térmico, y que verificado con los rayos X, hay una transformación de  $\text{CdO}_2$  a  $\text{CdO}$  después de los tratamientos térmicos a 200 °C durante 1 hora.



**Figura 4.3.5.**  $(E^*\rho_0)^2$  vs Energía (eV) de películas a) sin TT y b-f) con TT a 200 °C sobre Vidrio Corning, ( $\rho_0 = \alpha*t$  donde  $t$  = espesor de la película).

En lo referente al cálculo del Ancho de banda óptico para las películas expuestas a 400 °C se realizó un procedimiento similar al anterior y se observa que hay una disminución en el valor con referencia a las muestras sometidas a 200 °C como se puede ver en la Figura 4.3.6. Por lo tanto podemos deducir que el ancho de banda se reduce al aumentar la temperatura de tratamiento térmico a la que es sometido y no a la cantidad de tiempo a la que se expone, también observado en otros trabajos [10,42].



**Figura 4.3.6.** Anchos de banda óptica ( $E_g$ ) de películas con TT a 200 °C y 400 °C sobre Vidrio Corning.

**Tabla 4.3.1. Anchos de Banda ( $E_g$ ) y espesor ( $t$ ) de películas con TT a 200 °C sobre sustratos de Vidrio y FTO.**

TT (horas)	$E_g$ (eV)*	$E_g$ (eV)**	$t$ (nm)*	$t$ (nm)**
1	$2.59 \pm 0.03$	$2.58 \pm 0.01$	$163 \pm 36$	$184 \pm 66$
1.5	$2.55 \pm 0.01$	$2.57 \pm 0.03$	$156 \pm 15$	$157 \pm 25$
2	$2.56 \pm 0.04$	$2.56 \pm 0.04$	$148 \pm 23$	$149 \pm 23$
3	$2.64 \pm 0.01$	$2.55 \pm 0.08$	$140 \pm 21$	$167 \pm 46$
4	$2.60 \pm 0.07$	$2.57 \pm 0.01$	$165 \pm 29$	$120 \pm 36$
* Sustrato de vidrio, ** Sustrato de FTO				

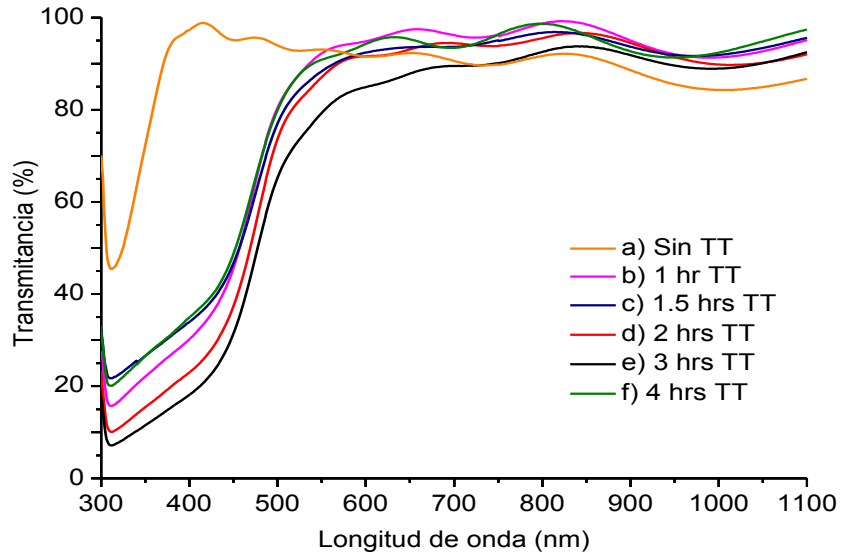
#### 4.3.2.2. Transmittancia del CdO sobre FTO

Con el mismo equipo y condiciones que se caracterizaron las muestras de CdO en Vidrio Corning se le realizaron pruebas a las muestras depositadas sobre FTO de transmitancia en el rango UV-visible y se puede observar un comportamiento similar antes descrito en las muestras depositadas sobre Vidrio. Al observar la Figura 4.3.7 podemos ver el espectro de transmitancia UV-Vis para la película depositada sin tratamiento térmico (Figura 4.3.7-a) que muestra un porcentaje de transmitancia promedio del 95% y a su vez se observa una banda de absorción en el rango de 300 – 400 nm similar a la muestra sobre vidrio sin tratamiento térmico. El porcentaje de transmitancia es de 93% en el rango 550 – 1100 nm para muestras tratadas térmicamente a 200 °C (Figura 4.3.7 b-f) un poco más que las muestras sobre vidrio obtenidas en las mismas condiciones.

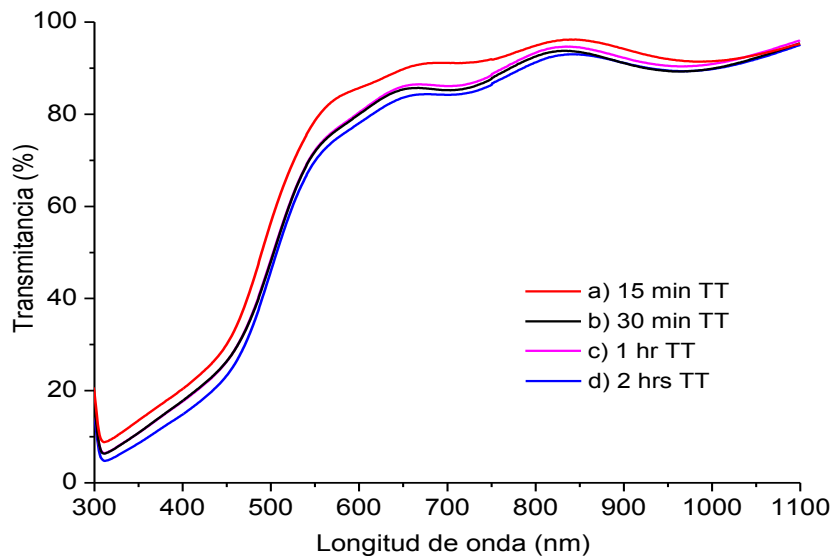
En el caso de las muestras con tratamiento térmicos a 400 °C (Figura 4.3.8) se observa un transmitancia promedio de 91% para películas sometidas a 15 minutos y una transmitancia promedio del 88% para tiempos mayores a 30 minutos en el rango 550 – 1100 nm, menor a todas las muestras anteriores a 200 °C. Como capa ventana la película de CdO expuesta a 400 °C durante 15 minutos (Figura 4.3.8-a) permitirá por su alta transmitancia el paso de fotones hacia la capa base de CdTe de una celda solar para ser absorbida y así aumentar la eficiencia en el dispositivo.

Una observación importante, que al igual que las muestras sobre vidrio, es que las películas que fueron tratadas térmicamente muestran dos bandas de absorción, una provocada por el CdO en el rango 450 – 550 nm y la otra banda entre 300 – 450 nm

probablemente es debida al  $\text{CdO}_2$  por la falta de transformación del material después de los tratamientos térmicos.



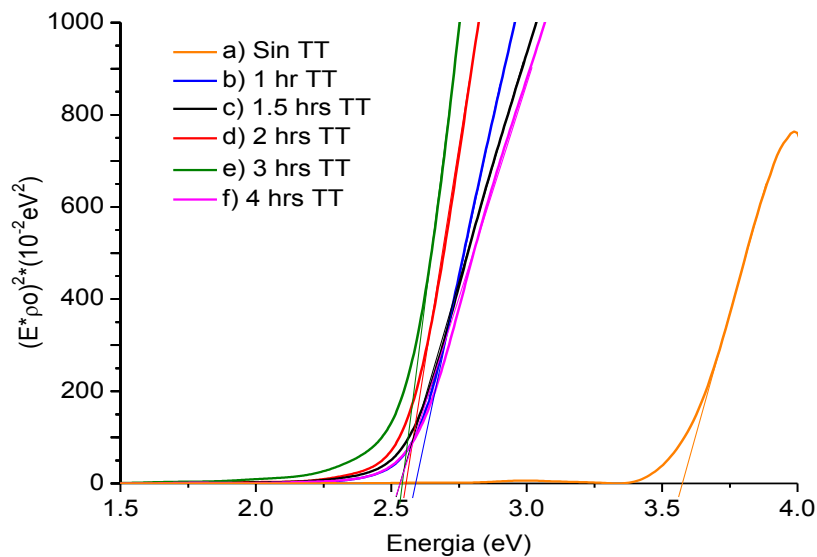
**Figura 4.3.7. Transmisión UV-Vis de películas depositadas sobre FTO a) Sin TT y b-f) con TT de 200 °C.**



**Figura 4.3.8. Transmisión UV-Vis de películas depositadas sobre FTO con TT de 400 °C por a) 15 min, b) 30 min, c) 1 hr y d) 2 hrs.**

En el intervalo UV-Vis, al igual que la muestran en vidrio corning, se calculó el ancho de banda a partir de la extrapolación de comportamiento lineal de las curvas  $(E^*\rho_0)$  vs Energía. Se obtuvieron valores similares a las películas depositadas sobre vidrio, por ejemplo, las muestras sin tratamiento térmico tienen valores de ancho de banda de 3.56 eV y para las muestras sometidas a 200 °C durante 2 horas tiene un valor de  $2.56 \pm 0.04$  eV (Figura 4.3.9).

Con un tratamiento térmico de 400 °C durante 2 horas el valor calculado del Ancho de banda es de  $2.38 \pm 0.01$  eV y similar para los diferentes tiempos de tratamiento (Figura 4.3.10). Con estos resultados entonces podemos deducir que el ancho de banda óptico decrece cuando la temperatura aumenta en los tratamientos, no importando el tiempo a la que las muestras sean expuestas. Los valores obtenidos promedio para los anchos de banda y los espesores de las películas a los diferentes tiempos se pueden observar en la Tabla 4.3.2.



**Figura 4.3.9.  $(E^*\rho_0)^2$  vs Energía (eV) de películas a) sin TT y b-f) con TT a 200 °C sobre FTO, ( $\rho_0 = \alpha \cdot t$  donde t = espesor de la película).**

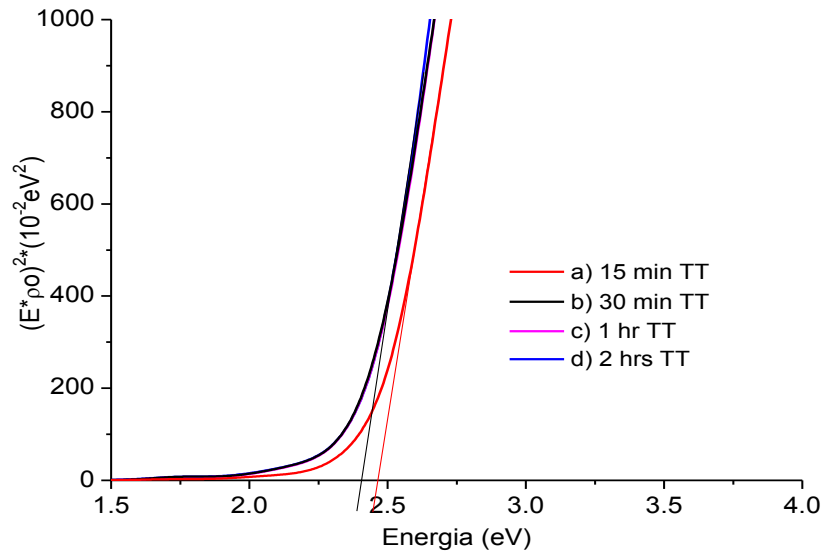


Figura 4.3.10.  $(E^*\rho_0)^2$  vs Energía (eV) de películas a-d) con TT a 400 °C sobre FTO, ( $\rho_0 = \alpha*t$  donde t = espesor de la película).

Tabla 4.3.2. Anchos de Banda ( $E_g$ ) y espesor (t) de películas con TT a 400 °C sobre sustratos de Vidrio y FTO.

TT (tiempo)	$E_g$ (eV)*	$E_g$ (eV)**	t (nm)*	t (nm)**
15 minutos	$2.52 \pm 0.05$	$2.43 \pm 0.01$	$131 \pm 41$	$100 \pm 66$
30 minutos	$2.47 \pm 0.02$	$2.38 \pm 0.01$	$147 \pm 17$	$100 \pm 25$
1 hora	$2.52 \pm 0.01$	$2.38 \pm 0.01$	$134 \pm 27$	$100 \pm 23$
2 horas	$2.47 \pm 0.01$	$2.38 \pm 0.01$	$130 \pm 13$	$100 \pm 46$

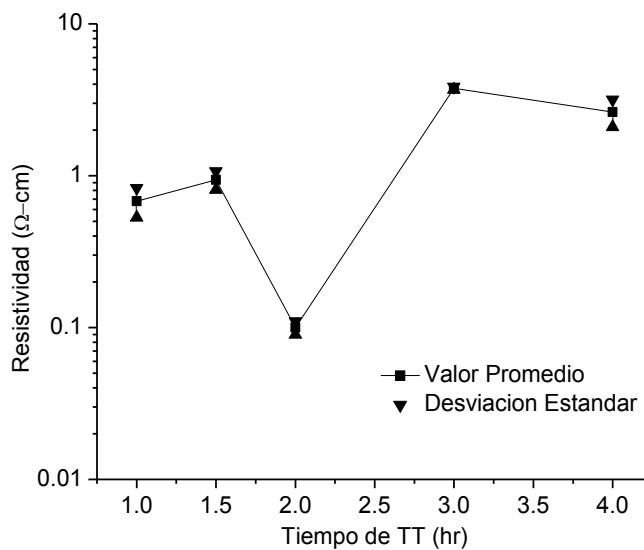
\* Sustrato de vidrio, \*\* Sustrato de FTO

#### 4.4. Caracterización eléctrica (Efecto Hall)

Después de haber realizado el proceso de depósito por baño químico de una película de CdO<sub>2</sub>, la resistividad y la cantidad de portadores libres es determinada a partir de mediciones de corriente-voltaje por medio del método de cuatro puntas y Efecto Hall realizadas con puntas de Oro (Au) y contactos óhmicos de Indio (In) evaporados. Estas películas presentan una resistividad alta con valores entre 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> Ω-cm, por lo cual es necesario equipo con alta resolución para efectuar las pruebas de Efecto Hall.

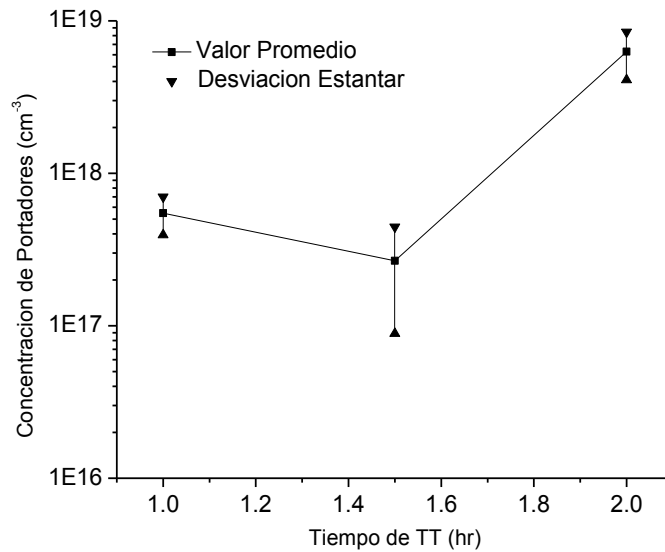
Al exponer las muestras a tratamientos térmicos a 200 °C por tiempos superiores a 1 hora se hacen mediciones de resistividad y Efecto Hall a películas con contacto de Indio (In) evaporados, resultando que las muestras son tipo “n” para todos los tiempos. En la Tabla 4.4.1 se indica la resistividad, movilidad, concentración de portadores libres resultante de la caracterización eléctrica y el espesor promedio de las películas antes mencionadas.

De acuerdo a los valores promedio de la Tabla 4.4.1 se obtuvo la gráfica en la que se muestra la resistividad de la película en función del tiempo (Figura 4.4.1) de tratamiento térmico al que es expuesta, observando que existe una disminución en la resistividad con 2 horas de tratamiento siendo un mínimo de  $0.1 \pm 0.01$  Ω-cm.



**Figura 4.4.1. Resistividad vs tiempo de TT a 200 °C de películas de CdO sobre Vidrio Corning.**



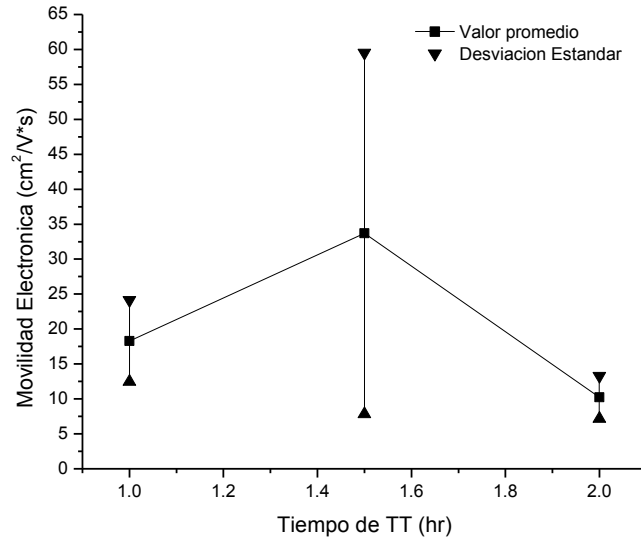


**Figura 4.4.2. Concentración de portadores libres vs tiempo de TT a 200 °C de películas de CdO sobre Vidrio Corning.**

El número de portadores libres aumenta proporcionalmente con el tiempo de tratamiento térmico siendo el valor máximo en 2 horas de  $6.3 \pm 2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (Figura 4.4.2). Hay un descenso de concentración de portadores a partir de 3 y 4 horas que no es posible medir con el mismo equipo de caracterización. Otros trabajos nos muestran mayor concentración de electrones libres preparados por otros métodos de depósito con valores hasta de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [43].

La movilidad de las películas depende de la temperatura y del tiempo de tratamiento térmico como se puede observar en la Figura 4.4.3. Por la variación de la movilidad que resulta de las muestras es difícil asignar un comportamiento relacionado con el tiempo, sin embargo, vemos que en el rango entre 1 hora y 2 horas de tratamiento térmico el valor mínimo es de  $10.3 \pm 3.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .

Los cambios de resistividad, movilidad y concentración de portadores los podemos asociar a los cambios de composición de  $\text{CdO}_2$  a  $\text{CdO}$  en las películas debidas al tratamiento térmico a 200 °C. Siendo baja la temperatura de tratamiento, la velocidad de transformación es lenta y durante el reacomodo de los átomos pueden aparecer defectos en la estructura cristalina, estos defectos pueden ser vacancias de oxígeno en el  $\text{CdO}$  [13].



**Figura 4.4.3. Movilidad electrónica vs tiempo de TT a 200 °C de películas de CdO sobre Vidrio Corning.**

Al tener presente vacancias de oxígeno los enlaces con el Cadmio no existirán por lo que habrá electrones libres en la estructura dando una conductividad tipo “n” al semiconductor, en la literatura también atribuyen la conductividad a átomos intersticiales de Cadmio [12,24].

Las películas sometidas a 400 °C mostraron una alta resistividad ( $\sim 10^6 \Omega\text{-cm}$ ) siendo mayor a la que puede ser medida por los equipos disponibles para dicha prueba y los tiempos de tratamiento térmico no mostraron diferencia en las propiedades eléctricas. Cuando las películas son sometidas a temperaturas en el rango de 400 °C la velocidad de reacomodo de los átomos aumenta dentro de la estructura disminuyendo así la cantidad de vacancias de oxígeno, y por lo tanto, disminuirá la concentración de portadores libres y la resistividad aumentará [10], debido a la estabilización del compuesto hacia un valor estequiométrico (Cd:O, 1:1).

Como se puede notar con tratamientos a 200 °C se obtuvo concentración de portadores con valores hasta  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  y una menor resistividad de las películas, lo que nos lleva a que estas películas podrían ser utilizadas como una capa ventana en la celda solar de CdTe aumentando el valor de Voc, teniendo una mayor eficiencia que con una capa de CdS. Por otro lado, las temperatura típicas para obtener una capa de CdTe óptima

para una celda solar por la técnica de transporte de vapor en espacio cerrado (CSVT, por sus siglas en inglés) son alrededor de 400 °C en el sustrato y aquellas películas de CdO que fueron sometidas a esta misma temperatura en este trabajo muestran una alta resistividad, lo que nos permite indicar que el aumento en el Voc tal vez no se produzca al aplicar la película en celdas solares, sin embargo, el material que se presenta, como antes se mencionaba, es más estable en composición lo que podría ayudar en la estabilidad del dispositivo.

**Tabla 4.4.1. Resistividad ( $\rho$ ), concentración de portadores ( $n$ ), movilidad electrónica ( $\mu$ ) y espesor ( $t$ ) de películas con TT a 200 °C en sustrato de Vidrio con contactos de Indio (In).**

TT (horas)	$\rho$ (ohm-cm)	$n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )* $10^{17}$	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V*s}$ )	$t$ (nm)*
1	$0.68 \pm 0.15$	$5.5 \pm 1.5$	$18 \pm 5.8$	$163 \pm 36$
1.5	$0.94 \pm 0.13$	$2.7 \pm 1.8$	$34 \pm 25.8$	$156 \pm 15$
2	$0.10 \pm 0.01$	$62.7 \pm 21.8$	$10 \pm 3.1$	$148 \pm 23$
3	$3.77 \pm 0.08$	-	-	$140 \pm 21$
4	$2.63 \pm 0.54$	-	-	$165 \pm 29$

## CAPITULO 5

### 5. Conclusiones

Se realizaron los depósitos por baño químico variando parámetros como la temperatura, el tiempo, el pH de la solución y las cantidades molares de los compuestos a sintetizar. Los mejores resultados para la obtención de las películas homogéneas y con espesores de 160 nm promedio, se realizaron en un depósito por baño químico a 45 °C durante 10 minutos con 10.5 de pH.

Posteriormente se realizaron tratamientos térmicos a películas a 200 °C y 400 °C con el objetivo de obtener una baja resistividad, un ancho de banda particular para el CdO, observar el tiempo y temperatura mínimos para una transformación de CdO<sub>2</sub> a CdO e identificar compuestos dentro de las películas que afecten los diferentes parámetros que mejoraría la eficiencia de celdas solares.

La caracterización por rayos X fue realizada a las películas depositadas por baño químico y películas con tratamientos térmicos a 200 °C y 400 °C resultando en que, después del baño químico obtenemos una película delgada policristalina de CdO<sub>2</sub> en un sistema cúbico y un tamaño de cristal promedio de 10.7 nm. Después de 1 hora de tratamiento térmico a 200 °C se prueba que las películas de CdO<sub>2</sub> se transforman en películas policristalinas de CdO sin orientación preferencial.

Para aquellas películas con tratamiento térmico a 400 °C se observó que después de 15 minutos de tratamiento térmico existe una transformación al CdO policristalino, sin orientación preferencial y sistema cúbico. Sin embargo, el tamaño de cristal es más grande con valor promedio de 18.62 Å para 2 horas de tratamiento, lo que ayuda a tener menor número de defectos y mejorar la calidad del material. La diferencia de sustratos no afecta las propiedades estructurales del material obtenidas por Rayos X.

Resultan muestras uniformes homogéneas vistas por SEM antes del tratamiento térmico. Después de los tratamientos térmicos a 200 °C durante 1 hora aparecen grietas que van aumentando de tamaño mientras son sometidas a más tiempo de tratamiento hasta llegar a 3 horas, donde, no se ve un comportamiento dependiente de la temperatura. Para 400 °C, de la misma manera, aparecen grietas después del tratamiento térmico, sin embargo, no se encuentra una relación entre el tiempo de tratamiento y el tamaño de las grietas. Estas puede afectar la conductividad en la película disminuyendo la eficiencia en las celdas solares, algo que todavía no se ha comprobado en este trabajo.

Al realizar la caracterización por Transmitancia en el IR se presenta la absorción de la onda relacionada a moléculas de  $\text{NH}_4$  y  $\text{OH}^-$  dentro de las películas depositadas por baño químico. Después del tratamiento térmico por 2 horas a 200 °C se observa una absorción de onda debido al plasma de electrones que se encuentra en la película como se puede demostrar con la caracterización eléctrica y desaparecen las bandas de absorción correspondientes a las moléculas  $\text{NH}_4$  y  $\text{OH}^-$ .

La Transmitancia en el UV-Vis nos demuestra que existe una transformación del  $\text{CdO}_2$  a  $\text{CdO}$  después de los tratamientos térmicos por un mínimo de 1 hora a 200 °C, el valor para el ancho de banda de la película sin tratamiento térmico es de 3.56 eV. Para películas con tratamiento se observa que al aumentar la temperatura de tratamiento térmico disminuye y el ancho de banda óptico para el  $\text{CdO}$ .

La caracterización eléctrica muestra películas con baja resistividad de valores alrededor de  $10^{-1} \Omega\text{-cm}$ , número de portadores de hasta  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  cuando son sometidas a 200 °C durante 2 horas y una movilidad de  $10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Con estos valores de resistividad y número de portadores podríamos obtener un valor más alto de  $V_{oc}$  en la celda solar que con una película de  $\text{CdS}$  utilizada típicamente en celdas solares de  $\text{CdTe}$ . Por otro lado, las películas sometidas a 400 °C muestran alta resistividad siendo el número de portadores bajo posiblemente no suficiente para el aumento en la eficiencia de las celdas solares.

## Referencias Bibliográficas

- 1] Gaëtan Masson, Marie Latour, Manoël Reking, Ioannis-Thomas Theologitis, and Myrto Papoutsis, "Global Market Outlook For Photovoltaics 2013 - 2017," European Photovoltaic Industry Association, 2013.
- 2] Leonardo Beltrán Rodríguez, "Prospectiva de Energías Renovables 2014 - 2018," Secretaria de Energía, Mexico, D.F., 2014.
- 3] Arturo Morales-Acevedo, *Solar cells - Research and Application Perspectives.*: IEEE, 2013.
- 4] PVinsights.com. (2015, Octubre) PV insights. [Online]. <http://pvinsights.com/ES/>
- 5] Ian Clover. (2015, Febrero) PV Magazine. [Online]. <http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/first-solar-raises-bar-for-cdte-with-215-efficiency-record-100018069/#axzz3n34drqOz>
- 6] Kin Man Yu et al., "Ideal transparent conductors for full spectrum photovoltaics," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 123505, May 2012.
- 7] S.K. Farahani Vasheghani, C.F. McConville, T.D. Veal, and A. Schleife, "Impact of degenerate n-doping on the optical absorption edge in transparent conducting cadmium oxide," *Oxide-based Materials and Devices IV, Invited Paper 2013*.
- 8] Mauricio Ortega-López and Arturo Morales-Acevedo, "Estudio de las propiedades físicas de películas policristalinas de CdO depositadas por baño químico," vol. 42, no. 5, pp. 776-789, 1996.
- 9] Chinedu E. Ekuma, Juana Moreno, and Mark Jarrel, "Electronic, transport, optical, and structural properties of rocksalt CdO," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 153705, pp. 1-9, 2013.
- 10] B. Sahin, F. Bayansal, H.M. Cakmak, S. Kahraman, and H.A. Cetinkara, "Effect of heat treatment on the properties of Cd(OH)<sub>2</sub> and CdO films grown by chemical bath deposition," *Philosophical Magazine Letters*, vol. 93, no. 2, pp. 101-108, 2013.
- 11] O. Vigil et al., "Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 68, pp. 249-252, June 2001.

- 12] K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, and Y. Nakanishi, "DC reactive magnetron sputtered CdO thin films," *Materials Letters*, vol. 28, pp. 307-312, October 1996.
- 13] J. Santos-Cruz et al., "Dependence of electrical and optical properties of sol-gel prepared undoped cadmium oxide thin films on annealing temperature," *Thin Solid Films*, vol. 493, pp. 83-87, 2005.
- 14] D.M. Carballeda-Galicia et al., "High transmittance CdO thin Films obtained by the sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 371, pp. 105-108, 2000.
- 15] K. T. Ramakrishna Reddy, C. Sravani, and R. W. Miles, "Characterization of CdO thin films deposited by activated reactive evaporation," *Journal of Crystal Growth*, vol. 184, no. 185, pp. 1031-1034, 1998.
- 16] Gary Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, 1st ed. New York, USA: Marcel Dekker, 2003.
- 17] Mauricio Ortega-Lopez and Arturo Morales-Acevedo, "Preparación de Películas de CdS, ZnO, CdO y CuInS<sub>2</sub> por Técnicas Químicas para su aplicación en Celdas Solares," Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, México D.F., México, Tesis doctoral 1999.
- 18] Gang Yao, Xinyou A, Hongwen Lei, Yajun Fu, and Weidong Wu, "Electronic and Optical Properties of Rocksalt CdO: A first-Principles Density-Functional Theory Study," *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*, vol. 3, pp. 16-19, 2013.
- 19] Tutorials ICDD, "CdO Powder Diffraction File," ICDD, Tutorials, 2013.
- 20] A. Facchetti and T. J. Marks, *Transparent Electronics: From synthesis to applications*. New York: Wiley, 2010.
- 21] S. K. Vasheghani Farahani, V. Munoz-Sanjose, J. Zuniga-Perez, C. F. McConville, and T. D. Veal, "Temperature dependence of the direct bandgap and transport properties of CdO," *Applied physics letters*, vol. 102, no. 022102, December 2012.
- 22] Seval Aksoy, Yasemin Caglar, Saliha Ilican, and Mujdat Caglar, "Effect of heat treatment on physical properties of CdO films deposited by sol-gel method," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 5191-5195, 2009.

- 23] A.J. Varkey and A. F. Fort, "Transparent conducting cadmium oxide thin films prepared by a solution growth technique," *Thin Solid Films*, vol. 239, pp. 211-213, 1994.
- 24] Hani Khallaf et al., "Investigation of chemical bath deposition of CdO thin films using three different complexing agents," *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 9237-9242, June 2011.
- 25] T. Mahalingam, V. Dhanasekaran, S. Thanikaikarasan, R. Chandramohan, and Jin-Koo Rhee, "Effect of Annealing Temperature on CdO Thin Films," *Solid State Physics*, pp. 629-630, 2011, AIP Conf. 1447.
- 26] Timothy J. Coutts, David L. Young, and Xiaonan Li, "Characterization of Transparent Conducting Oxides," in *MRS Bulletin*, 2000, pp. 58 - 65.
- 27] Yuankun Zhu, Rueben J. Mendelsberg, Jiaqi Zhu, Jiecai Han, and André Anders, "Transparent and conductive indium doped cadmium oxide thin films prepared by pulsed filtered cathodic arc deposition," *Applied Surface Science*, no. 265, pp. 738 - 744, 2013.
- 28] L.R. de León-Gutiérrez et al., "Some physical properties of Sn-doped CdO thin films prepared by chemical bath deposition," *Material Letters*, no. 60, pp. 3866 - 3870, 2006.
- 29] Y. Duo, R. G. Edgell, T. Walker, D. S. L. Law, and G. Beamson, "N-type doping in CdO ceramics: a study by EELS and photoemission spectroscopy," *Surface Science*, vol. 398, pp. 241 - 248, 1998.
- 30] K. Senthil, D. Mangalaraj, and Sa.K. Narayandass, "Structural and optical properties of CdS thin films," *Applied surface science*, vol. 169 - 170, pp. 476 - 479, 2001.
- 31] L. Huang, Z.L. Wei, F.M. Zhang, and X.S. Wu, "Electronic and optical properties of CdS films deposited by evaporation," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 648, pp. 591 - 594, July 2015.
- 32] M.A. Islam et al., "Effect of oxidation on structural, optical and electrical properties," *Optik*, vol. 126, pp. 3177 - 3180, July 2015.
- 33] R.P. Raffaell et al., "Electrodeposited CdS on CIS pn junctions," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 167 - 178, p. 57, July 1999.
- 34] Salih Yilmaz, "The investigation of spray pyrolysis grown CdS thin films doped with fluorine atoms," *Applied Surface Science*, vol. 873 - 879, p. 357, September 2015.



- 35] Li. Wenyi, Cai. Xun, Chen. Qiulong, and Zhou. Zhibin, "Influence of growth process on the structural, optical and electrical properties of CBD-CdS films," *Materials Lettes*, vol. 59, pp. 1 - 5, June 2015.
- 36] Rogelio Mendoza-Perez, "Desarrollo de Celdas Solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico," ESFM - IPN, México, D.F., Tesis Doctorado 2007.
- 37] Hani Khallaf, Isaiah O. Oladeji, Guangyu Chai, and Lee Chow, "Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 7306 - 7312, January 2008.
- 38] Zhan Hong, JianKhan Li, and Yafei Cheng, "Preparation and properties of CdS thin films deposited by chemical bath deposition," *Optik*, vol. 126, pp. 1411 - 1414, July 2015.
- 39] Metodija Z. Najdoski, Ivan S. Grozdanov, and Biljana Minceva-Sukarova, "Oriented cadmium oxide thin solid films," *Journal Materials Chemistry*, vol. 6, no. 5, pp. 761-764, 1996.
- 40] Tutorials ICDD, "CdO2 Powder Difraccion File," ICDD, Tutorials, 2013.
- 41] Y. K. Syrkin and M. E. Dyatkina, *Structure of molecules and the chemical bond*. New York, USA: Dover Publications, Inc., 1950.
- 42] Naoyuki Ueda, Hiroo Maeda, Hideo Hosono, and Hiroshi Kawazoe, "Band-gap widening of CdO thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 11, pp. 6174 - 6177, December 1998.
- 43] S. K. Vasheghani Farahani et al., "Electron mobility in CdO films," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 073712, pp. 1 - 5, April 2011.
- 44] Raid A. Ismail, Hani H. Ahmed, Abdul Majeed E. Al -Samarai, and Sabre J. Mohamed, "Effect of PH on structural and optical properties of nanostructured CdO films grown by chemical bath deposition technique," vol. 9, no. 12, pp. 935-939, 2014, doi: 10.1049/mnl.2014.0149.
- 45] H.El Maliki et al., "Study of the influence of annealing on the properties of CBD-CdS thin films," *Applied Surface Science*, vol. 205, pp. 65 - 79, August 2003.