



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

UNIDAD MÉRIDA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**Nanoestructuras de películas delgadas de AZO, ITO, CdS y
CdTe, preparadas mediante RF sputtering y sublimación de
espacio cerrado**

Tesis presentada por:

Luis Germán Daza Casiano

Para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias

En la especialidad de

Física Aplicada

Director de Tesis:

Dr. Román Ernesto Castro Rodríguez

DEDICATORIAS

A mis primeros maestros en mi vida Luis Ricardo y Natividad, a quienes les debo no solo la vida sino quien soy ahora. Sin sus cuidados, consejos, guía y amor nada hubiese sido posible. Siempre me brindaron todo lo que podían y tenían, permitiéndome apreciar a través de mis vivencias y el tiempo, que lo más importante en mi vida no es lo que se puede comprar, ni obtener mediante estudios o títulos, es el amor y afecto que recibes de las personas que quieres y amas.

A mis hermanos Gloria Esperanza, Ricardo, Orlando y Carlos Arturo, mis grandes pilares y modelos de vida, quienes la sabia naturaleza y magnánima fortuna dispuso para que estuvieran junto a mí, ayudándome, protegiéndome, enseñándome lo valioso que es existir y en especial, mostrarme lo importante que es el vivir y apreciar al máximo los instantes que compartes junto a tus seres queridos, y en ocasiones no lo valoras. Muchas gracias por toda la protección, cariño, amistad y amor que he recibido todos estos años.

AGRADECIMIENTOS

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico, mediante la beca otorgada durante el tiempo del doctorado.
- Al Dr. Román Ernesto Castro Rodríguez, director de esta tesis, por su tiempo, dedicación, asesorías, consejos y guía en el desarrollo de este trabajo, pero sobre todo por su amabilidad y gran amistad que me brindó todos estos años.
- Al Dr. Enrique Adrián Martín Tovar por su ayuda, apoyo y consejo en gran parte del desarrollo de este trabajo, pero en especial por su valiosa y sincera amistad.
- Al Dr. Augusto Andrés Iribarren Alfonso, por sus aportes en el desarrollo y realización de este trabajo, además de su asesoramiento y enseñanzas.
- Al M. en C. Mario Herrera y al Ing. Oswaldo Gómez por su colaboración y asesoramiento en el uso de los equipos, además de todo el apoyo técnico brindado, pero en especial su gran ayuda y amistad.
- A todo el personal administrativo del Cinvestav, pero en especial a la secretaria Zhirnay Rodríguez y Lourdes Pinelo Rivera por su colaboración, actitud amable y diligencia en todos los procesos secretariales y académicos.
- Al personal técnico del Cinvestav Unidad Mérida: M. en C. Dora Huerta, M. en C. Daniel Aguilar, Ing. Wilian Cauich, y M. en C. Mauricio Romero por su apoyo en las mediciones y caracterizaciones en XRD, SEM, espesores, análisis XPS y AFM realizadas en este trabajo.
- A la Dra. Milenis Acosta por sus consejos y apoyo en las mediciones de propiedades eléctricas.
- A los Profesores que aceptaron formar parte del sínodo, por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo y sus valiosos comentarios.
- A todos los Profesores del Cinvestav Mérida, que de forma directa o indirecta conocí y fueron parte importante en mi formación y aprendizaje.
- Al Cinvestav-Unidad Mérida y al CONACYT por todo el apoyo recibido.
- Al CONACYT por su apoyo al proyecto No. CB/1012/178748 CONACYT/México, bajo el cual fue desarrollada esta tesis.
- A LANNBIO Cinvestav Mérida, con el apoyo de los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345, 204822, 292692, 294643.

RESUMEN

El presente trabajo se basa en el depósito y caracterización de películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), óxido de indio dopado con estaño (ITO), sulfuro de cadmio (CdS) y telururo de cadmio (CdTe) nanoestructuradas, mediante las técnicas de sublimación de espacio cerrado (CSS, del inglés *closed space sublimation*) y erosión catódica de radiofrecuencia con magnetrón (conocida normalmente en inglés como RF *sputtering*). Se realizaron cambios en las condiciones de crecimiento para modificar sus propiedades morfológicas, estructurales y ópticas.

La técnica de depósito con ángulo oblicuo y rotación de sustrato (GLAD, del inglés *glancing angle deposition*) se usó para hacer crecimientos de películas delgadas de CdS sobre sustratos de vidrio y de vidrio recubierto con ITO mediante una fuente de efusión de vapor sublimado. Las muestras se prepararon bajo diferentes ángulos del flujo de depósito (α) de 0° , 20° y 80° , mientras que el sustrato y la fuente están en rotación. Se produjeron estructuras densas nanocolumnares con alturas y diámetros de ~ 200 y ~ 30 nm, respectivamente. Las películas de CdS depositadas mostraron una estructura hexagonal con orientación preferencial en el plano (002) y tamaños de cristalito entre ~ 25 nm y ~ 35 nm. La energía de banda prohibida de las películas fue de ~ 2.42 eV. Los índices de refracción entre 1.4 y 2.4 para una longitud de onda de 550 nm.

Películas delgadas transparentes de AZO se prepararon mediante la técnica de erosión catódica de radio frecuencia con magnetrón sobre sustratos de vidrio y triacetato de celulosa. El análisis morfológico mostró que las muestras depositadas en ambos sustratos presentan granos densamente compactados con formas regulares, con valores de rugosidad de ~ 30 nm. La estructura de wurtzita hexagonal se obtuvo en ambos tipos de sustratos con una orientación preferencial (002), tamaños de cristalito de ~ 20 nm y con estrés residual positivo en la celda unitaria. Se obtuvieron valores de transmitancia de $\sim 80\%$, con una energía de banda prohibida de ~ 3.50 eV. Además, se crecieron películas delgadas nanocolumnares de AZO bajo diferentes ángulos del flujo de depósito incidente de $\alpha = 0^\circ$, 40° , 60° y 80° sin rotación de sustrato; posteriormente, crecimiento con un ángulo de flujo de 80° fijo y con rotación de sustrato (ω) de 0.6, 1.2 y 10 rpm. Los arreglos nanocolumnares obtenidos presentan formas de estructuras alineadas inclinadas y verticales con espesor uniforme. El índice de refracción varió entre ~ 1.37 y ~ 1.73 para una longitud de onda de 700 nm. La energía de banda prohibida de las películas de AZO, fue entre ~ 3.45 y ~ 3.64 eV.

También fueron estudiadas y comparadas películas delgadas nanocolumnares de ITO depositadas y sometidas a un tratamiento térmico a 250°C, depositadas mediante RF sputtering y aplicando la técnica de depósito de ángulo oblicuo (OAD, del inglés *oblique angle deposition*). La combinación de la inclinación del sustrato y el tratamiento térmico produce cambios en la morfología y modificaciones de su estructura que dan como resultado nanocolumnas inclinadas y la presencia de fisuras entre las columnas a ángulos grandes de depósito, lo que induce variaciones en las propiedades ópticas de acuerdo con la inclinación del sustrato y calentamiento. Las películas depositadas presentaron una estructura cúbica correspondiente al In₂O₃. El índice de refracción entre 1.4 y 2.1 para la longitud de onda de 800 nm fueron obtenidos y la energía de banda prohibida de las películas entre 3.57 y 3.95 eV.

Finalmente se depositaron películas delgadas de CdTe sobre sustratos de vidrio utilizando una fuente de efusión de vapor sublimado combinada con la técnica GLAD. Las muestras se prepararon con $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 50^\circ$ y 60° usando una rotación del sustrato de 55 rpm en la dirección opuesta a la fuente mientras giraba a 40 rpm. Las imágenes SEM mostraron que la muestra con $\alpha = 0^\circ$ y sin rotación de sustrato presenta estructuras columnares densas con formas y dimensiones variables. Sin embargo, la muestra con rotación de sustrato presentó estructuras columnares densas unidas con formas uniformes. Cuando el sustrato es inclinado y rotado simultáneamente, las formas columnares se definen mejor. Las mediciones de difracción de rayos X mostraron que las muestras preparadas cristalizaron en la estructura de fase CdTe cúbica mientras el tamaño de cristalito disminuye a medida que aumenta α . También se obtuvieron películas de CdTe con morfología transversal en forma de nanocolumnas inclinadas. Los ángulos de inclinación de las estructuras nanocolumnares obtenidos aumentan a medida que la inclinación del sustrato aumenta.

ABSTRACT

The present work is based on the study of the deposition of nanostructured thin films of ZnO doped with aluminum (AZO), Indium tin oxide (ITO), CdS and CdTe, using the techniques of closed space sublimation and RF sputtering with magnetron rf. Changes in the growth conditions were made for modifying their morphological, structural, and optical properties.

The glancing angle deposition (GLAD) technique was used to obtain cadmium sulfide (CdS) thin films on glass and indium tin oxide (ITO)-coated glass substrates from a sublimate vapor effusion source. The samples were prepared under different incident deposition flux angles (α) of 0° , 20° and 80° , while both the substrate and the source were under rotation. Dense nanocolumnar structures with height and diameters of ~ 200 and ~ 30 nm, respectively, were produced. The deposited films present a hexagonal structure with (002) as preferential plane orientation and crystallite sizes between 25 nm and 35 nm. The average bandgap energy of the films was ~ 2.42 eV. Refractive indexes between ~ 1.4 and ~ 2.4 at 550 nm the wavelength were also obtained.

Transparent Al-doped ZnO thin films were prepared by RF magnetron sputtering using glass and a flexible cellulose triacetate substrate. The morphological analysis showed that the samples deposited on both substrates presented densely compacted grains with regular shapes, and roughness values of ~ 30 nm. A hexagonal wurtzite structure was obtained in both types of substrates with (002) orientation, crystallite size of ~ 20 nm and positive residual stress in the unitary cell. Optical transmittance of $\sim 80\%$, with band gap energy of ~ 3.50 eV were obtained. In addition, AZO nanocolumnar thin films were grown under different incident deposition flux angles of $\alpha = 0^\circ$, 40° , 60° and 80° without substrate rotation, after a fixed flux angle of 80° and substrate rotation of 0.6, 1.2 and 10 rpm. Nanocolumnar arrays can be grown in the form of inclined and vertical aligned structures with uniform thicknesses and a refractive index between 1.37 and 1.73 for a wavelength of 700 nm. The bandgap energy of the films ranged between 3.45 and 3.64 eV.

Subsequently, as-deposited and thermally annealed at 250°C nanocolumns of ITO thin films prepared using the technique of RF-sputtering with oblique angle deposition (OAD) were studied and compared. Combination of substrate inclination and annealing treatment to leads morphology and structure modifications that results in inclined nanocolumn morphology with fissures between columns, which induces optical property variations according to the substrate inclination and the

annealing. The deposited films displayed a cubic structure of In_2O_3 and a refractive index between 1.4 and 2.1 in a wavelength of 800 nm. The bandgap energy of the films ranged between ~ 3.57 and ~ 3.95 eV.

Finally, thin films of CdTe were deposited on glass substrates using a rotating sublimate vapor effusion source combined with the GLAD technique. The samples were prepared with incident deposition flux angles of $\alpha=0^\circ$, 40° , 50° and 60° and substrate rotation of 55 rpm in the opposite direction to the source which was in turn rotated at 40 rpm. Images of scanning electron and atomic force microscopies showed that the sample with $\alpha=0^\circ$ and without substrate rotation presented dense columnar structures with variable shapes and dimensions. However, the sample with substrate rotation presented dense coalesced columnar structures with uniform shapes. When the substrate is simultaneously tilted and rotated the columnar shape is better defined. The x-ray diffraction measurements demonstrated that all the samples crystallize in the CdTe-cubic phase structure and the crystallite size decreased as α increased. Also, CdTe films with transversal morphology with tilted nanocolumns were obtained for a rotating vapour source combined with the oblique angle deposition technique. The tilt angles of the nanocolumnar structures increases as the substrate inclination increases.

CONTENIDO

RESUMEN.....	xix
ABSTRACT.....	ix
Introducción	xxi
Objetivos	xxv
Capítulo 1 Antecedentes sobre las técnicas de depósito	1
1.1 Técnica de depósito de vapor físico.....	2
1.2 Técnica de depósito de vapor químico.....	3
1.3 Depósito por sublimación en espacio cerrado.....	4
1.3.1. Sublimación en espacio cerrado estático.....	5
1.3.2. Sublimación en espacio cerrado con rotación	5
1.4 Técnica de erosión catódica (sputtering).....	6
1.4.1 Técnica de depósito por Sputtering con corriente directa	7
1.4.2 Técnica de depósito por RF sputtering	9
1.4.3 Técnica de RF sputtering con magnetrón.....	10
1.4.4 Depósito por sputtering reactivo y no reactivo	11
1.5 Técnica OAD, GLAD y efecto de sombreado	11
Capítulo 2 Técnicas de caracterización.....	17
2.1 Perfilometría.....	17
2.2 Microscopia de fuerza atómica	18
2.3 Microscopia electrónica de barrido	19
2.4 Difracción de rayos X	20
2.5 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X.....	22
2.6 Propiedades ópticas	23
2.7 Determinación de la energía de banda prohibida.....	25
2.8 Caracterización eléctrica	27
2.8.1 Método de Van Der Pauw	27

2.8.2 Efecto Hall.....	29
Capítulo 3 Nanoestructuración de CdS mediante la técnica GLAD y sublimación de espacio cerrado.....	31
3.1 Sulfuro de cadmio	31
3.2 Desarrollo experimental para la preparación de las películas de CdS	32
3.3 Resultados y discusiones.....	34
Capítulo 4 Nanoestructuración de películas de óxido de zinc dopado con aluminio.....	41
4.1 El óxido de zinc (ZnO).....	43
4.2 Sistema experimental	46
4.3 Resultados y discusiones.....	47
Capítulo 5 Nanoestructuras de óxido de indio dopadas con estaño (ITO).....	65
5.1 Óxido de indio dopado con estaño (ITO).....	65
5.2 Sistema experimental	67
5.3 Resultados y discusiones.....	68
Capítulo 6 Nanoestructuración de películas de CdTe mediante sublimación de espacio cerrado utilizando GLAD.....	79
6.1 Teluro de cadmio (CdTe).....	79
6.2 Sistema experimental	81
6.3 Resultados y discusiones.....	82
CONCLUSIONES	101
Referencias	103
Anexo A- Lista de publicaciones	119
Anexo B- Conferencias	120

ÍNDICE DE TABLAS

3.1. Parámetros estructurales calculados para las muestras de CdS con diferentes ángulos de flujo de depósito.....	37
4.1. Propiedades físicas del óxido de zinc.....	45
4.2. Características estructurales de las películas de AZO sobre sustratos de vidrio y CTA.....	51
4.3. Características eléctricas de AZO crecido sobre vidrio y CTA..	53
4.4. Parámetros y resultados estructurales de las películas obtenidas de AZO.	60
5.1. Propiedades físicas del óxido de indio dopado con estaño	67
5.2. Parámetros de las películas delgadas de ITO para las muestras recocidas en aire a 250° C...	71
5.3. Mediciones electricas para las películas de ITO con inclinación del sustrato de 0° y 40°	73
6.1. Parámetros de crecimiento y estructurales de las películas delgadas de CdTe con y sin rotación de sustrato con diferentes ángulos α	86
6.2. Datos obtenidos del análisis morfológico de las películas de CdTe	92
6.3. Parámetros estructurales para las películas de CdTe	95
6.4. Valores de la energía de banda prohibida y parámetro de cola de banda obtenidos para las películas de CdTe	97

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Esquema representativo del proceso de PVD..	02
1.2. Representación esquemática del método de sublimación en espacio cerrado (CSS).....	04
1.3. Esquema la técnica CSS estático.....	05
1.4. Esquema la técnica CSS con rotación.....	06
1.5. Esquema del proceso de sputtering DC.....	08
1.6. Esquema del proceso de RF puttering con magnetron	10
1.7. Representación esquemática de la técnica GLAD	11
1.8. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento (a) llegada inicial del flujo de vapor al sustrato en un ángulo α (b) núcleos centrales que crecen por el efecto de sombreado (c) crecimiento columnar (d) extinción columnar por el efecto de sombreado ..	13
1.9. Nanoestructuras típicas de TiO ₂ fabricadas mediante la técnica GLAD. (a) columnas inclinadas, (b) columnas en zigzag, (c) columnas helicoidales, (d) columnas verticales y (e) columnas de densidad gradual	15
2.1. Representación esquemática de la medida de espesor mediante un perfilómetro.....	17
2.2. Principio de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica	19
2.3. Caracterización esquemática del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido. ...	20
2.4. Esquema de la difracción de rayos X por un cristal.....	22
2.5. Representación esquemática del proceso de XPS	22
2.6. Esquema del funcionamiento del espectrofotómetro UV-visible Agilent 8453	24
2.7. Esquema de las transiciones (a) directa e (b) indirecta en un material.	26
2.8. Representación del método de Van der Pauw a) sobre la película delgada b) configuración posible de los 4 puntos de contacto.....	27
2.9. Configuración del método de Van der Pauw para medir la resistividad.....	28
3.1. Sistema experimental del método GLAD combinado con la fuente de efusión del vapor sublimado. En (a) se observa el equipo de GLAD implementado con la fuente de fusión con dos motores independientes para los giros de Fuente y sustrato. En (b) se aprecia el esquema del contenedor de la fuente..	33

3.2. Imágenes FESEM de los arreglos nanocolumnares de CdS depositadas a $\alpha= 80^\circ$ sobre vidrio con una magnificación de (a) 100000x y 50000x. Estructuras nanocolumnares de CdS depositadas sobre ITO/Vidrio a $\alpha= 80^\circ$ con magnificación de (b) 100000x y 50000x	35
3.3. Patrón normalizado XRD para películas delgadas de CdS crecidas con diferentes ángulos de flujo de depósito incidente ($\alpha = 20^\circ, 40^\circ$ y 80°).....	36
3.4. Parámetro de red c_{002} versus inclinación del ángulo del sustrato.....	37
3.5. Medidas del peso solar óptico de la transmitancia (SWT) para las películas de CdS como función de la velocidad de rotación del sustrato depositado a un ángulo de $\alpha =80^\circ$	38
3.6. Espectro de transmitancia para las películas delgadas de CdS con diferentes ángulos de depósito..	39
3.7. Representación de T_{auc} para los crecimientos de las películas delgadas de CdS con $\alpha= 0^\circ, 20^\circ$ y 80°	39
3.8. Índice de refracción contra longitud de onda para las películas delgadas de CdS depositadas a diferentes valores de α para el rango de longitud de onda de 500-900 nm.	40
4.1. Estructuras cristalinas del ZnO: (a) Rocksalt, (b) Zinblendita, (c) Hexagonal wurtzita	44
4.2. Esquema representativo del equipo de RF Sputtering en: (a) modo normal y (b) modo con inclinación y rotación de sustrato.....	46
4.3. Imágenes SEM para las películas de AZO con 40 min de depósito sobre sustratos de (a) vidrio y (b) CTA	47
4.4. Imágenes AFM de las películas de AZO sobre (a) vidrio y (b) CTA	48
4.5. Patrones de XRD de películas delgadas de AZO preparadas sobre sustratos de (a) vidrio, (b) CTA y (c) sustrato de CTA.	50
4.6. Espectro XPS para las películas de AZO sobre sustratos de (a) vidrio y (b) CTA respectivamente.....	52
4.7. Transmitancia de las películas delgadas depositadas sobre sustratos de vidrio y CTA. El inset es la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ utilizada para determinar E_g	53
4.8. SEM de las películas delgadas de AZO nanoestructuradas con variación de α y ω sobre sustratos de vidrio	54
4.9. Figura 4.9 (a) Ángulo de inclinación de las nanocolumnas en las películas de AZO como función del ángulo de inclinación del sustrato y (b) Espesor de las películas de AZO como función del ángulo de inclinación de las nanocolumnas.....	55
4.10. Transmitancia a) y reflectancia b) de las películas nanoestructuradas de AZO.....	56

4.11. Peso solar de la transmitancia (SWT) y reflectancia (SWR) de las películas nanoestructuradas de AZO.....	57
4.12. Gráfica de $(\alpha h \nu)^2$ vs energía para las películas nanoestructuradas de AZO.....	58
4.13. Energía de banda prohibida en función de α para las películas nanoestructuradas de AZO. La referencia corresponde al valor estándar de E_G	58
4.14. Índice de refracción ajustado para las películas de AZO nanoestructurado.....	59
4.15. Índice de refracción en $\lambda = 700$ nm (a) y porosidad (b) para las películas nanoestructuradas de AZO.....	60
4.16. Patrón normalizado XRD para todas las películas de AZO con variación de α (a), ω (b), además de un desfaseamiento del pico (002) al variar α (c) y ω (d).....	61
4.17. Estrés residual en función de α para las películas nanoestructuradas de AZO.....	63
5.1. Diagrama de bandas de In_2O_3 e ITO... ..	66
5.2. Imágenes SEM superficiales y de perfil para las películas de ITO crecidas a $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ y 80° sin recocido (a) y con recocido (b). ..	68
5.3. Ángulo de inclinación β de las nanocolumnas en las películas de ITO como función del ángulo de inclinación del sustrato α	69
5.4. Espesor de las películas de ITO como función del ángulo de inclinación β de las nanocolumnas.....	69
5.5. Difractogramas normalizados de las películas de ITO con inclinación de sustrato $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ y 80° para las películas sin cocido (a) y con cocido a 250°C (b). ..	70
5.6. Comportamiento de la relación de intensidades, $I_{(222)}/I_{(400)}$ como función del ángulo de las nanocolumnas. El signo (+) indica la relación para los mismos picos en el patrón In_2O_3	72
5.7. Espectros de transmitancia para las películas de ITO crecidas a $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 80^\circ$ sin recocido (a) y con recocido (b). Los recuadros muestran el ajuste de Tauc realizado.. ..	73
5.8. Energía de banda prohibida (a) parámetro de cola de banda (b) comportamiento sin recocido (círculos abiertos) y con recocido (círculos sólidos). Las líneas punteadas indican una tendencia.	74
5.9. Comportamiento del índice de refracción como función de la longitud de onda para los diferentes valores de α sin recocido (a) y con recocido (b) de las películas de ITO.....	74
5.10. Comportamiento del índice de refracción en $\lambda = 800$ nm para las películas de ITO sin recocido (círculo abierto) y con recocido (círculo cerrado).	75

5.11. Comportamiento de la porosidad calculada en $\lambda = 800$ nm como función del ángulo de inclinación de las nanocolumnas para las películas de ITO sin recocido (círculo abierto) y con recocido (círculo cerrado).	76
5.12. Imagen SEM para una película delgada de ITO nanoestructurada con 4 capas de $\alpha = 40^\circ$ y 60° con cambio de orientación.	77
6.1. Estructura cristalina en la fase cúbica del CdTe (zinc blenda).	81
6.2. Esquema experimental del crecimiento de películas de CdTe mediante OAD.	82
6.3. Imágenes FESEM y AFM estructurales y de sección transversal de las películas de CdTe sobre sustratos de vidrio sin rotación a $\alpha = 0^\circ$, y con rotación de sustrato fuente a 55 y 40 rpm, respectivamente, con $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 50^\circ$ y 60° .	83
6.4. Razón de depósito en función de la inclinación de sustrato.	84
6.5. Difractogramas normalizados para las películas delgadas de CdTe con ángulo de flujo incidente, y con una rotación de sustrato de 55 rpm y de 40 rpm para la fuente, excepto para 0° con 0 rpm.	85
6.6. Espectro de transmitancia para el primer grupo de películas delgadas de CdTe.	87
6.7. Gráfica de Tauc para las películas de CdTe con crecimiento a diferentes ángulos de depósito.	88
6.8. Comportamiento del parámetro de cola de banda E_0 como función de la inclinación del sustrato.	89
6.9. Imágenes SEM de las películas con $\omega = 0$ y con diferente ángulo de inclinación del sustrato α .	90
6.10. Inclinación de las nanocolumnas β de CdTe como función del ángulo de inclinación del sustrato (α).	91
6.11. Espesor de las películas como función del ángulo de inclinación de las nanocolumnas. La línea punteada representa una tendencia.	91
6.12. Comportamiento del tamaño de grano y diámetro de las nanocolumnas como función del ángulo de inclinación β de la nanocolumna. La línea punteada indica una tendencia.	92
6.13. Difractograma normalizado de las películas de CdTe (a) y comparación de los picos (111) para diferentes inclinaciones de sustrato (b).	93
6.14. Ángulo (2θ) (a) y FWHM (b) del pico (101) como función del ángulo de inclinación de las nanocolumnas (β).	94
6.15. Variación del parámetro de red a del CdTe, (a) y deformación (b) como función del ángulo de inclinación de la nanocolumna.	95
6.16. Espectro de transmitancia (a) y absorbancia (b) de las películas de CdTe.	96

6.17. Comportamiento de la energía de banda prohibida(a), parámetro de cola de banda (b) como función de la inclinación β de las nanocolumnas y comportamiento del parámetro de cola de banda vs energía de banda prohibida (c) para el CdTe. La línea punteada representa una tendencia..	97
6.18. Comportamiento del índice de refracción para $\lambda=1000$ nm como función del ángulo de inclinación de las nanocolumnas para el CdTe	98
6.19. Comportamiento de la energía de banda prohibida (a) y el índice de refracción (b) como función de la distribución de tamaño-microestres.	99

Prólogo

Esta tesis describe el trabajo realizado en el crecimiento y la nanoestructuración de películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS), óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), óxido de indio dopado con estaño (ITO) y telururo de cadmio (CdTe) mediante las técnicas de erosión catódica por radio frecuencia con magnetron (RF sputtering, de su nombre en inglés) y sublimación de espacio cerrado (CSS del inglés *closed space sublimation*) con modificación en su fuente, haciendo enfoque en la obtención de películas delgadas que presentan cambios en sus estructuras morfológicas, cristalográficas y sus propiedades ópticas; para potenciales aplicaciones como capas antirreflejantes, capas de óxidos conductores transparentes, capas ventana y en general en materiales que involucren procesos fotónicos. El enfoque de este trabajo en los métodos de RF sputtering y CSS para los crecimientos de las películas, se debe a su versatilidad, simplicidad, eficiencia y a su alto nivel de reproducibilidad en cualquier nivel industrial, además de sus buenas características de depósito en películas delgadas que permiten su óptimo crecimiento y el ajuste de sus propiedades estructurales, ópticas y hasta eléctricas, pudiéndose depositar, en diversos sustratos.

Esta tesis se divide en seis capítulos. Una breve descripción de cada contenido se describe a continuación:

Inicialmente se incluye una introducción, haciendo énfasis en ciencia de materiales y nanoestructuración y se establecen los objetivos de este trabajo. En el Capítulo 1 se describen los antecedentes teóricos de las técnicas de crecimientos, para la obtención de películas delgadas, al igual que el proceso y teoría de la obtención de películas nanoestructuradas. En el Capítulo 2 se detallan las principales técnicas experimentales utilizadas para el estudio estructural, morfológico, óptico, eléctrico y químico de las diversas películas depositadas. En el Capítulo 3 se presentan los resultados, análisis y discusión del trabajo realizado sobre el crecimiento de CdS nanoestructurado mediante OAD utilizando la técnica sublimación de espacio cerrado. En el Capítulo 4 se discuten los resultados, análisis y discusión del trabajo realizado referente al crecimiento de películas delgadas de AZO mediante RF sputtering en sustratos rígidos y flexibles, sin efecto de rotación de sustrato o inclinación; además la nanoestructuración de películas de AZO sobre sustrato de vidrio igualmente mediante RF sputtering, pero utilizando la técnica de GLAD. En el Capítulo 5

se discuten los resultados, análisis y discusión del trabajo realizado sobre al crecimiento de películas de ITO nanoestructurado mediante la técnica de OAD y la aplicación de un calentamiento posterior a 250°C a algunas de las muestras, que se depositaron inicialmente por sublimación de espacio cerrado. El Capítulo 6 presenta los resultados, análisis y conclusiones del trabajo realizado referente al crecimiento de CdTe nanoestructurado mediante el uso de las técnicas OAD y GLAD utilizando sublimación de espacio cerrado con algunas modificaciones en su fuente. Finalmente se detallan las conclusiones y las referencias utilizadas.

Introducción

En las últimas décadas el campo de la ciencia de materiales ha emergido como estudio estratégico para el avance y desarrollo en todas las áreas de la ingeniería y la ciencia aplicada. Los materiales conformados en películas delgadas ocupan un lugar primordial en los avances de la tecnología de materiales, en áreas tan diversas como magneto-electrónica, magneto-óptica, electro-óptica, fotónica, etc y en campos de acción tan variados como, investigación, ingeniería y hasta en ciencia de la salud [1]. En especial las películas de óxidos conductores transparentes (TCO's del inglés *transparent conducting oxides*) tienen un papel fundamental e importante en la actualidad, debido a sus diversos usos y aplicaciones, como electrodos transparentes en dispositivos emisores de luz orgánicos, paneles táctiles, pantallas de cristal líquido, pantallas de plasma, dispositivos emisores de luz, transistores de películas delgadas y celdas solares [2,3], entre otras.

La ingeniería de superficies es un área tecnológica de gran interés científico e industrial gracias a la gran variedad de aplicaciones y beneficios de sus contribuciones. La presencia de tecnologías emergentes que requieren capas de películas delgadas porosas o altamente estructuradas ha fomentado el desarrollo de procedimientos de depósito de películas destinadas a mejorar estas características morfológicas. Una de las técnicas más utilizadas para este fin es el depósito con la configuración geométrica de ángulo oblicuo. De esta manera, los últimos 20-25 años han sido testigos de la aplicación sistemática de procedimientos de depósito de ángulo oblicuo (OAD, por sus siglas en inglés) para el desarrollo de una gran variedad de dispositivos en campos como tecnología de sensores, celdas fotovoltaicas, magnetismo, dispositivos ópticos, electroquímica y catálisis; los cuales requieren un control estricto sobre la porosidad, la anisotropía y / o la textura cristalográfica de la película. En general, el término OAD u otras alternativas ampliamente utilizadas como depósito con ángulo oblicuo y rotación de sustrato (GLAD, del inglés *glancing angle deposition*) y depósito balístico están todas asociadas en la literatura con el depósito físico de vapor de películas delgadas preparadas por evaporación que generalmente implican un bombardeo con haz de electrones [4].

Los materiales que poseen una combinación de transparencia y conducción se pueden dividir en dos clases. El primer grupo está formado por películas metálicas delgadas (de aproximadamente 10 nm de espesor), especialmente de oro, plata o cobre. Su transmitancia puede alcanzar valores de hasta 50% y aún mayor si se coloca entre capas anti-reflejantes, pero su conductividad eléctrica

tiene una fuerte dependencia con el espesor de la película y por lo tanto valores bajos [5]. La segunda clase de materiales consiste en semiconductores con una amplia energía de banda prohibida, que presentan valores de conductividad eléctrica altos y al mismo tiempo mantienen una alta transmitancia en el rango del espectro electromagnético visible. El primero de estos materiales fue reportado en 1907 cuando Badeker hizo un recubrimiento de una fina capa de cadmio mediante pulverización catódica, tratando la muestra térmicamente en aire. La etapa de calentamiento llevó a la oxidación incompleta del cadmio a óxido de cadmio no estequiométrico, dejando vacancias de oxígeno en su estructura. Las vacancias de oxígeno llevaron a iones de cadmio penta-valente que generaron defectos de ocupación en los niveles de energía. Esta fue la primera demostración de un material conductor transparente de tipo-n, y aunque las películas obtenidas mostraban valores de resistencia eléctrica relativamente alta en comparación con los metales y era inestable en el tiempo, se produjo la oxidación completa [6] obteniendo el CdO, como el primer óxido conductor transparente (TCO's).

Un TCO's es un material que presenta de manera simultánea una alta transparencia en la región visible y una alta conductividad eléctrica. Además, debido a que presenta una gran concentración de electrones libres se crean bandas cercanas a la banda de conducción llamadas niveles de energía separadas por un ancho de ~ 0.03 eV que lo hace conductor eléctrico a temperatura ambiente (~ 0.03 eV) [7]. Estas propiedades surgen debido a defectos intrínsecos presentes en el material o por dopantes externos. Estas características han permitido que los TCO's sean ampliamente aplicados en el campo de la optoelectrónica tales como la industria de pantallas de cristal líquido, colectores solares, sensores de gases, entre otros [8].

Una de las principales aplicaciones de los TCO's es en las celdas solares, donde es uno de los elementos importantes, al actuar como ventana transparente que permite la transmisión de la radiación, pero a la vez provee el transporte de la corriente eléctrica generada desde la capa activa, a un circuito externo, razón por el cual se le llama comúnmente "electrodo transparente conductor".

Entre los TCOs más utilizados están el In_2O_3 dopado con Sn (ITO), SnO_2 dopado con F (FTO) y el ZnO dopado con Al (AZO). Normalmente el ITO es el TCO más utilizado debido a su alta transmitancia en la región visible y sus características de baja resistividad [9]; sin embargo, las propiedades tóxicas y su alto costo (ya que el indio es un material escaso) han obligado a buscar materiales alternativos [10]. Por lo tanto, el AZO ha despertado recientemente gran interés debido

a sus múltiples ventajas, tal como su abundancia y disponibilidad, que lo hacen una alternativa prometedora para reemplazar al ITO. Además, sus aplicaciones a gran escala son de bajo costo y posee mayor estabilidad térmica y química [11].

Son también muy importantes e investigadas a fondo películas delgadas de materiales como el sulfuro de cadmio (CdS) y el telururo de cadmio (CdTe), donde por ejemplo el CdS es un material semiconductor que presenta una gran diversidad de aplicaciones, como en electroluminiscencia, en fotoconductores, amplificadores de luz, y en especial en fotoceldas. Así, las heterojunturas CdS/CdTe han sido activamente investigadas en el área de celdas solares debido las propiedades de su unión fotovoltaica, donde el CdS actúa como una capa ventana tipo n y el CdTe actúa como la capa absorbente tipo p, su resultado de eficiencia, ha sido muy favorable. Aunque también existen dispositivos de celdas solares basados en CdS y CuInGaSe₂, con interesantes resultados [12-14].

Uno de los avances más recientes en la ciencia de los materiales se debe a la nanotecnología. Debido a su amplia gama de posibles aplicaciones (como la nanomedicina, la nanoelectrónica, la producción de energía de biomateriales y productos de consumo) ésta ha despertado un gran interés en la investigación para obtener nuevos materiales con formas nanoestructuradas, es decir con alguna dimensión reducida a una escala nanométrica, ya que cuando un material alcanza esta dimensión presenta nuevas e interesantes propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas y químicas que difieren de su volumen [15,16], en estos materiales están incluidos, entre muchos otros, el ZnO, ITO, CdS y CdTe, que se tratarán con mayor detalle a lo largo de este trabajo.

Las razones principales para considerar la nanotecnología como una solución de tercera generación son: la reducción en los costos de fabricación, la reducción en las pérdidas de celdas solares a partir de la reflexión de fotones, una aplicación/instalación más fácil y económica y un aumento considerable en las eficiencias de conversión de fotones a electrones. Los paneles fotovoltaicos que utilizan nanotecnología ofrecen una opción solar que no solo podría ser más eficiente sino también más ecológica ya que el producto ofrece la posibilidad de reciclar al final de su vida útil, algo que inicialmente no se consideraba al evaluar tecnologías de energías renovables.

Aunque la nanotecnología todavía se encuentra principalmente en la fase de investigación y desarrollo, hay algunas empresas en la etapa de fabricación. Uno de los beneficios del diseño fotovoltaico de nanotecnología es que las dimensiones de los nanocristales identifican qué parte

del espectro solar se absorbe con su banda específica, por lo que se resuelven algunos problemas que se presentaban con anterioridad [17].

Los nanomateriales se pueden clasificar en función de la dimensión de su representación de tamaños nanométricos. Para asignar propiedades especiales al componente/material, las partes del material no necesitan ser todas de tamaño nanométrico. Además, las partes no necesitan ser de tamaño nanométrico en las tres dimensiones. Por supuesto, al menos una dimensión debe ser de tamaño nanométrico, para asignar las propiedades especiales que surgen debido al factor de tamaño (y para garantizar su inclusión en cada clasificación). El primer esquema de clasificación de los materiales nanoestructurados fue propuesto por Gleiter y ampliado por Skorokhod [18], pero en los últimos años han aumentado considerablemente los estudios y obtención de diversas nanoestructuras lo que ha generado una mejor clasificación. Una de éstas es la recopilada por Pokropivny y Skorokhod [19] en la que se introduce la notación:

$$kDlmn... \quad (I.1)$$

donde D es una dimensionalidad de las nanoestructuras como un todo, mientras que los enteros l , m , n denotan la dimensionalidad de las unidades de construcción de los diferentes tipos de las nanoestructuras. Cada entero l , m , n se refiere a una unidad de tipo diferente, por lo que el número de éstos debe ser igual al número de las diferentes unidades que lo constituyen. De la definición de nanoestructuras es de notar que $k \geq l, m, n$, y $k, l, m, n = 0, 1, 2, 3$.

De estas condiciones se puede deducir que existirá un número restringido de las diferentes clases de nanoestructuras que se pueden obtener, es decir, tres clases de unidades elementales (0D, 1D, 2D), nueve clases individuales de tipo kDl construidas de unidades de una clase, 19 clases binarias de tipo $kDlm$ construidas de unidades de dos clases, y variedad de clases ternarias, cuaternarias, etc. Al restringir la clasificación por cinco estructuras ternarias principales de tipo $kDlmn$ construidas de tres unidades de clasificación, obtenemos en el resultado $3 + 9 + 19 + 5 = 36$ clases de nanoestructuras.

Objetivos

General

El objetivo general de este trabajo es crecer películas delgadas con nanoestructuras de materiales utilizados en fotovoltaica y optoelectrónica, empleando las técnicas de erosión catódica de radio frecuencia con magnetrón y sublimación de espacio cerrado, permitiendo seleccionar, filtrar y ajustar sus principales propiedades ópticas o estructurales, para su posible aplicación en celdas solares flexibles, sensores y/o dispositivos electro-ópticos.

Específicos

- Estudiar el efecto de la técnica de depósito con ángulo oblicuo y rotación de sustrato en el crecimiento de películas delgadas de sulfuro de cadmio por sublimación de espacio cerrado analizando sus propiedades ópticas, morfológicas y estructurales.
- Comparar las propiedades morfológicas, ópticas, estructurales y químicas de películas delgadas del óxido de zinc dopado con aluminio crecidas mediante erosión catódica de radio frecuencia con magnetrón, sobre sustratos de vidrio y sustratos flexibles.
- Estudiar del efecto de la técnica de depósito con ángulo oblicuo y rotación de sustrato en el crecimiento de películas delgadas de óxido de zinc dopado con aluminio por erosión catódica de radiofrecuencia, con sus respectivos análisis ópticos, morfológicos y estructurales.
- Estudiar el efecto de la técnica depósito con ángulo oblicuo y calentamiento posterior a 250°C en el crecimiento de películas delgadas de óxido de indio dopadas con estaño por erosión catódica de radio frecuencia, sobre las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales.
- Estudiar el efecto de la técnica de depósito con ángulo oblicuo con y sin rotación de sustrato en el crecimiento de películas de telururo de cadmio mediante evaporación de espacio cerrado en sus propiedades ópticas, morfológicas y estructurales.

Capítulo 1 Antecedentes sobre las técnicas de depósito

Actualmente la ciencia de materiales tiene aplicaciones muy importantes en múltiples sectores de la investigación y la industria, como por ejemplo en el sector de las energías renovables, y concretamente en el campo de las celdas solares. En este campo existen una gran variedad de materiales que requieren películas delgadas que van desde algunos nanómetros hasta unos pocos micrómetros de espesor y que cumplen varias funciones como, contactos eléctricos, capas ventana, capas absorbentes y más, todo esto con el fin de transformar la luz solar en energía utilizable [20].

Para el depósito de materiales en películas delgadas existen diversas y variadas técnicas que se basan en principios diferentes, como por ejemplo las que utilizan disoluciones como sol-gel, técnicas electroquímicas, tratamientos superficiales mediante láser, implantación iónica, disoluciones y múltiples más. De todas éstas las que más proliferan son las que se basan en la formación de un vapor del material que se quiere depositar y su condensación sobre el sustrato. Para este proceso en especial debe tenerse una atmósfera controlada que evite una interacción entre el medio ambiente y el vapor.

Las técnicas de depósito de materiales a partir de su fase en vapor están clasificadas y divididas en depósito de vapor físico (PVD, del inglés *physical vapor deposition*) y depósito químico de vapor (CVD, del inglés *chemical vapor deposition*). En el PVD se tiene un blanco o material sólido que se evapora mediante calentamiento, bombardeo con iones energéticos u otros procesos y en el CVD se inicia con los materiales en fase gaseosa, que deben reaccionarse entre sí y generar la formación del compuesto a depositar.

La selección de la técnica o proceso para el depósito de la película delgada debe considerarse a partir de factores como, composición y estructura del material a crecer, temperaturas de depósito, espesor y tiempo de depósito, medios y equipos disponibles [21]. En este trabajo se utilizó la técnica de RF sputtering con magnetrón no reactivo en algunas de las muestras (en óxidos conductores transparentes) debido a que permite erosionar materiales con puntos de fusión altos, permite obtener películas homogéneas, con una alta reproducibilidad del material, una alta adherencia, la posibilidad de hacer crecimientos a bajas temperaturas en comparación con otras

técnicas, y obtener buenas propiedades ópticas y electrónicas. También presenta algunas limitaciones como los crecimientos lentos debido al vacío, el bombardeo de algunos materiales que pueden degradarse y el costo elevado en el equipo [22,23] adicionalmente se realizaron a cabo crecimientos con la técnica de sublimación en espacio cerrado, la cual es una técnica versátil, con una alta razón de depósito, obtención de buena estequiometria y costos de producción más económicos. Estas dos técnicas, clasificadas como técnicas de depósito físico de vapor, se especifican con más detalle junto con la técnica de depósito químico de vapor.

1.1 Técnica de depósito de vapor físico.

Las técnicas de depósito donde los principales procesos físicos involucrados son erosión y evaporación son llamadas métodos de depósito de vapor físico (PVD). En el PVD un material fuente o blanco (metal, óxido metálico, o cualquier polímero) se vaporiza en vacío y los átomos libres en fase de vapor viajan a través del vacío encerrado para depositarse sobre un sustrato y crear una película delgada. El principio básico se esquematiza en la Figura 1.1:

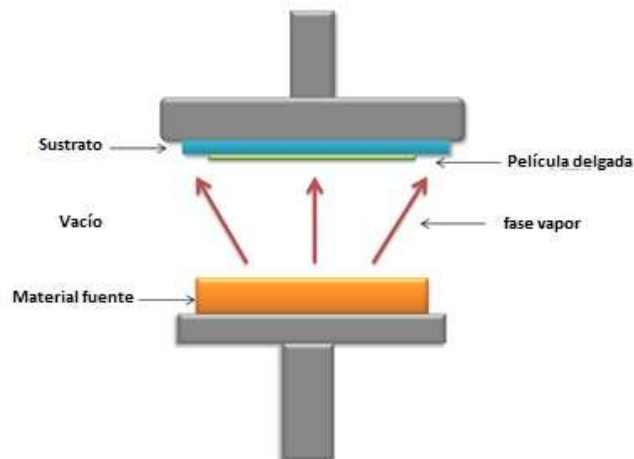


Figura 1.1 Esquema representativo del proceso de PVD.

En general los pasos que siguen este tipo de crecimiento son los siguientes:

1. Generación del material a ser depositado, la transición de fases condensadas en forma sólida o líquida a fases vapor-gas.
2. Transporte del material de la fuente al sustrato.

3. Crecimiento de las películas en el sustrato. El proceso que ocurre en el sustrato depende de la energía de las partículas incidentes y la temperatura del sustrato.

Normalmente se utilizan sistemas de vacío en estas técnicas para prevenir contaminaciones o incorporaciones de agentes indeseables en las películas [24]. El uso del vacío juega un papel importante en el depósito de las películas debido a que una alta pureza del material es requerida en la producción de las películas en muchas aplicaciones tecnológicas.

1.2 Técnica depósito de vapor químico.

En esta técnica, las reacciones químicas tienen lugar en el proceso de crecimiento de las películas delgadas. Estas reacciones se llevan a cabo usando un material precursor a partir del cual se forma el material a depositar. En el proceso de depósito químico de vapor (CVD) más simple, un gas precursor fluye a una cámara de depósito en la que están contenidos uno o más objetos a recubrir. En la cámara, se producen reacciones químicas sobre y cerca de las superficies calientes, lo que provoca el depósito de una película delgada sobre el material del sustrato. También se producen subproductos no deseados, que se eliminan de la cámara de depósito mediante un flujo de gas. Entre las técnicas de CVD comúnmente utilizadas se encuentran: CVD metal orgánico, CVD de presión atmosférica, CVD de baja presión, CVD de ultra alto vacío, CVD asistida por aerosol, CVD de inyección directa de líquido, etc. Por lo general, en estas técnicas, el material precursor se hace reaccionar con el sustrato, de modo que pueden ocurrir dos fases principales en el proceso:

1. Formación del material antes del contacto con el sustrato, así cuando éste llegue a él, solo la película se deposita y crece.
2. El material no está completamente formado y al llegar al sustrato, dependiendo de las condiciones del mismo, termina formándose y acumulándose de tal manera que la película crece.

Los procesos de depósito químico son muy complejos y a menudo pueden ocurrir varias de las fases mencionadas anteriormente en un solo proceso de depósito [24]. Las siguientes secciones se centrarán en los antecedentes teóricos y las configuraciones experimentales específicamente para las técnicas de depósito por sublimación de espacio cerrado y erosión catódica.

1.3 Depósito por sublimación en espacio cerrado

La técnica de crecimiento de películas por sublimación en espacio cerrado (CSS) es una técnica física que consiste en producir vapor por sublimación mediante el calentamiento de un material específico que se desea depositar en un sustrato. Este proceso se lleva a cabo comúnmente utilizando un contenedor donde se localiza el material en cuestión en su fase sólida, comúnmente en forma de polvo y que a su vez funge como fuente de emisión. Este contenedor idóneamente es de un material con un punto de sublimación mucho mayor al del material que se va a depositar para evitar el crecimiento de átomos que conforman al contenedor mismo.

El contenedor se puede calentar mediante una resistencia eléctrica, o bien, por la radiación de una lámpara de halógeno, como es el caso de nuestro equipo cuya representación se muestra en la Figura 1.2. Cuando el material es calentado lo suficiente para cambiar de fase, los átomos inmersos en el vapor resultante viajan o se transportan desde el contenedor hasta un sustrato. Los átomos que aterrizan en la superficie del sustrato se condensan y forman a su vez cúmulos o núcleos en regiones donde el enlace con el sustrato es mayor, y por ende, se forma una película delgada sólida del material manipulado.

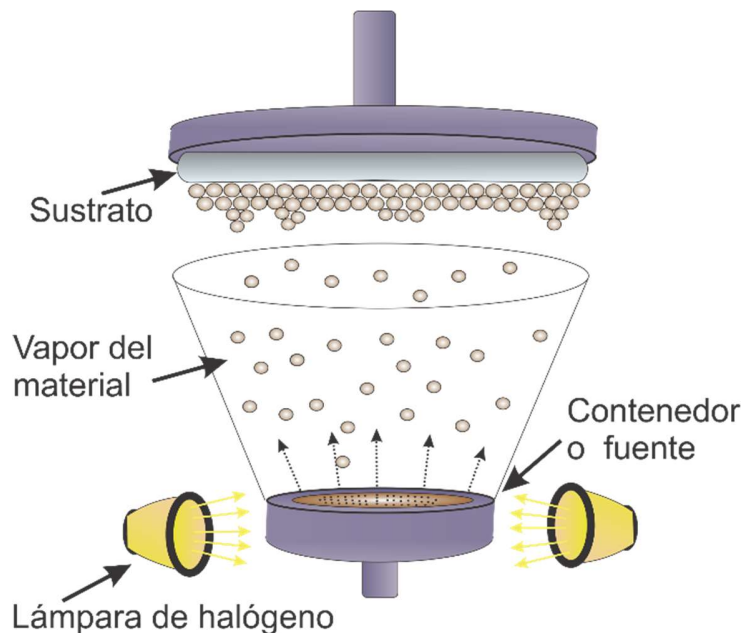


Figura 1.2 Representación esquemática del método de sublimación en espacio cerrado (CSS).

1.3.1. Sublimación en espacio cerrado estático

La técnica de CSS con sustrato estático consiste en el depósito del material con la fuente de evaporación y el sustrato sin movimiento. Esta técnica es usada para la producción de celdas solares de hasta 21% de eficiencia y áreas menores a 1.0 cm²; además, tiene la capacidad de evaporar diversos materiales. Sin embargo, el hecho de que el sustrato esté estático propicia que el material se condense en puntos específicos y localizados del sustrato. Es decir, no existe una distribución correcta o idónea de los átomos que llegan al sustrato, afectando a las dimensiones del grano, la homogeneidad y al espesor de las películas.

Este fenómeno ocurre debido a que el material no está compreso uniformemente en la superficie de la fuente, por lo que se derivan zonas donde el material sublima en tiempos distintos y la condensación es no-homogénea formando centros de nucleación preferenciales. La Figura 1.3 muestra un esquema de la técnica CSS estático y la formación de los átomos en zonas preferenciales del área del sustrato.

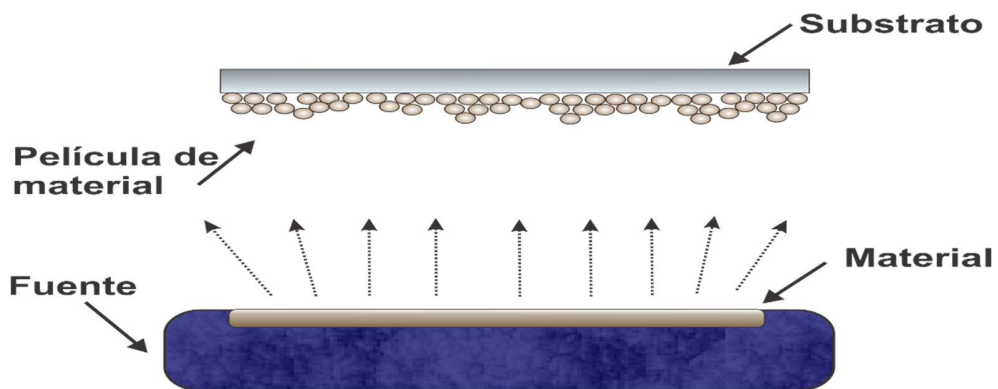


Figura 1.3 Esquema de la técnica CSS estático.

Dada la inapropiada formación de los átomos del material, las características resultantes de las películas no resultan ser adecuados por lo que se busca mejorar dichos resultados implementando rotación a la fuente y al sustrato.

1.3.2. Sublimación en espacio cerrado con rotación

La técnica CSS adicionando rotación al sustrato y a la fuente es una variación del modo estático, Estos elementos rotatorios giran alrededor de sus ejes de simetría en ambas direcciones, lo cual

permite un mayor control del proceso y por consiguiente un mejor control de la homogeneización de los átomos y uniformidad en el espesor, granos y rugosidad de la película. La Figura 1.4 muestra el esquema de esta variación de la técnica original, así como la distribución de los átomos depositados sobre el sustrato. El sistema cuenta con rotación del sustrato y de la fuente.

Puesto que las propiedades de las muestras que se obtienen por esta variación han sido mejores que por la técnica estática, se puede afirmar que, para su aplicación en celdas solares, es más ventajoso utilizar CSS con rotación.

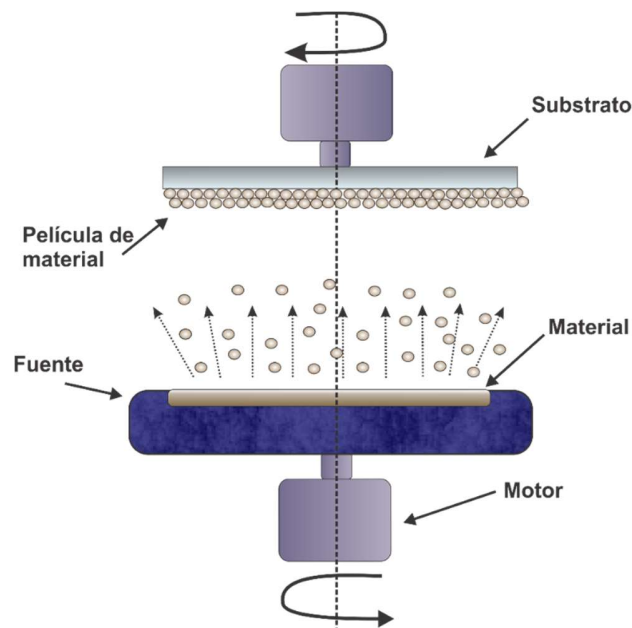


Figura 1.4. esquema la técnica CSS con rotación.

Existe una amplia variedad de técnicas para depositar películas delgadas de CdS y CdTe. El proceso de CSS ofrece las ventajas de un sistema de depósito sin complicaciones y una mayor eficiencia realizada en condiciones de bajo vacío a temperaturas moderadas, aunque algunas técnicas como electrodeposición y sputtering han reportado dispositivos con una eficiencia superior al 12%, la técnica CSS ha demostrado una eficiencia de conversión de 14,6% en celdas solares [25].

1.4 Técnica de erosión catódica (sputtering)

La técnica de depósito mediante erosión catódica en alto vacío, denominada sputtering fue observada hace más de 150 años en un tubo de descarga por Bunsen y Grove, quienes fueron los primeros en obtener películas metálicas delgadas en un sistema de vacío. Además, el primer reporte

sobre la técnica fue publicado en el año 1852 por Grove. Desde esa época el nivel de entendimiento básico de esta técnica física se había desarrollado bien; sin embargo, no eran muchas las aplicaciones [22]. La técnica sputtering se encuentra en los procesos de manufactura de una gran variedad de industrias, incluyendo las de alta tecnología y las de productos de consumo masivo convencionales. Una de las principales industrias de aplicación es la de semiconductores, en la cual prácticamente cada circuito integrado producido tiene involucrada la tecnología sputtering de alguna manera. El sputtering se usa para recubrir las ventanas de grandes edificios y darles apariencia de espejos, en la industria del procesamiento de alimentos donde se recubren los empaques para conservar las papas fritas o el maní. En aplicaciones en la industria automotriz, tales como capas superficiales reflectivas sobre plásticos y hasta para el recubrimiento de capas duras o con alta capacidad de recuperación sobre brocas y herramientas de corte [23].

El proceso de sputtering consiste en un proceso de bombardeo iónico, es decir se bombardea una superficie polarizada negativamente de un electrodo denominado blanco con partículas (en general iones) provenientes de un plasma que permite el depósito en fase vapor sobre el sustrato deseado del material bombardeado. En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar mediante un campo eléctrico. Estos iones normalmente son de un gas inerte, ya que no se desea que los iones del plasma reaccionen con el blanco o la película [23]. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas inerte golpeen el blanco. Si estos iones tienen la suficiente energía cinética pueden arrancar átomos o moléculas de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ión golpea la superficie del blanco transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo éste disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo.

1.4.1 Técnica de depósito por Sputtering con corriente directa

En la producción de la erosión en el sistema de sputtering existen variantes en su configuración. La primera y más sencilla en la generación del plasma es la que corresponde a un diodo formado por dos electrodos inmersos en una cámara de alto vacío con un gas a baja presión (normalmente

argón o nitrógeno), a los que se aplica un potencial alto de corriente directa (DC), mediante una fuente de voltaje externa generando de esta forma una descarga eléctrica como puede apreciarse en la Figura 1.5 Debido a la fuerte diferencia de potencial entre los dos electrodos, se produce la ionización del gas de proceso. El material del cual se quiere hacer el crecimiento o blanco se convierte en el cátodo del circuito eléctrico y por ende tendrá un voltaje negativo asociado y el sustrato sobre el que se crecerá la película se ubicará muy cerca del ánodo. En esta configuración, la intensidad del campo eléctrico cerca del cátodo es elevada, de forma que la caída de potencial se produce prácticamente en una región próxima a la superficie del cátodo. En esta pequeña zona los iones del plasma son acelerados hacia el cátodo y el resto del espacio entre cátodo y ánodo lo ocupará el plasma.

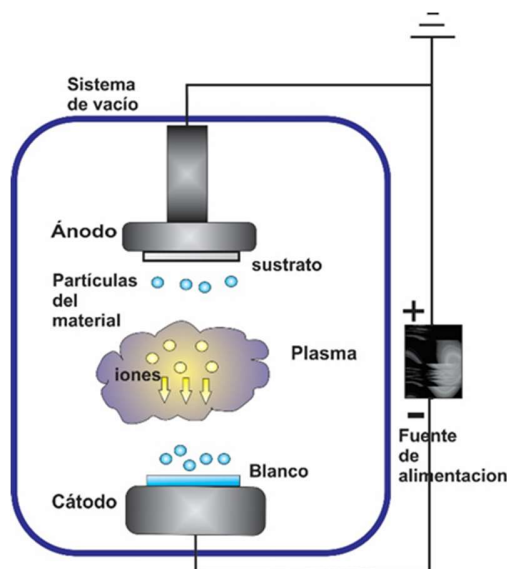


Figura 1.5 Esquema del proceso de sputtering DC.

Cuando los iones chocan con el cátodo, no sólo se produce erosión del material sino también otros efectos como, la emisión de iones secundarios, emisión de electrones secundarios, emisión de radiación, entre otros [26]. Algunos de los electrones generados se re-combinan con los iones y producen la emisión de un fotón en una longitud de onda visible en la superficie del cátodo. La emisión de electrones secundarios produce un aumento en la ionización del plasma, hasta un punto tal que el número de electrones creados sea suficiente para producir un número de iones de igual cantidad y el plasma alcanza cierto equilibrio volviéndose la descarga auto sostenible y se produce una iluminación en el gas. Los átomos que son erosionados del blanco pueden viajar en todas las

direcciones y así algunos de ellos se depositan en el sustrato (el ánodo), condensándose y formando la película delgada [23].

Es de mencionarse que en el método de sputtering DC, al igual que en algunos otros métodos, es necesario un sistema o circuito de refrigeración debido al sobrecalentamiento que puede producirse en el cátodo.

1.4.2 Técnica de depósito por RF sputtering

Uno de los inconvenientes principales en el sistema de sputtering DC es que debido a que el blanco se convierte en el cátodo, al reemplazar el blanco metálico por uno cerámico o aislante, no será posible mantener la descarga luminiscente y con ello la erosión del cátodo es menos eficiente.

Ya que el cátodo tiene un alto potencial negativo, se produce acumulación de cargas positivas debidas al bombardeo iónico. Este inconveniente puede solucionarse si se reemplaza la fuente de voltaje DC por una que opere usando radiofrecuencia (RF). Esta fuente tiene la propiedad que, en una pequeña parte del ciclo de RF, el cátodo y el ánodo cambian sus polaridades, eliminando la acumulación de carga positiva del blanco, generando un número igual de iones, después un número igual de electrones, nuevamente de iones y así sucesivamente lo que permite que sea posible erosionar un material aislante [27].

El principio de funcionamiento de este sistema es similar al sputtering DC, ya que existe un voltaje inductivo con una carga negativa y continua en uno de los electrodos, pero el sistema de RF es además como si consideráramos la aplicación de un voltaje alterno de baja frecuencia entre dos electrodos. Al aplicar esta consideración de voltaje sería equivalente a que el sistema se comportara como si tuviese dos cátodos, y podría verse como una sucesión del RF sputtering con una polaridad que se alterna.

A valores de RF comprendidas entre 5 MHz y 30 MHz los electrones oscilantes poseen suficiente energía para producir colisiones ionizantes y así reducir la dependencia de la descarga luminosa de la producción de electrones secundarios. Como consecuencia se tiene un voltaje de descarga considerablemente menor que en el caso del DC [22].

1.4.3 Técnica de RF sputtering con magnetrón

Los procesos de sputtering convencionales tienen el inconveniente de presentar bajas razones de depósito y además cuando se considera la descarga normal en un diodo, ésta no necesariamente es una buena fuente de iones debido a que el porcentaje de átomos ionizados no es elevado. Si se quiere aumentar el ritmo de depósito del material es necesario aumentar la proporción de ionización del gas del proceso de sputtering [26]. Esto se consigue, según la Figura 1.6, mediante la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga. De esta forma, los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región cercana a la superficie del cátodo, donde los electrones son gobernados por la fuerza de Lorentz y forzados a recorrer trayectorias helicoidales paralelas a la superficie del cátodo. Tienen un mayor tiempo de recorrido en el gas y consiguen ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas de proceso (debido al choque entre los átomos del gas de proceso y los electrones) con el consiguiente aumento de la corriente iónica y el resultado de un mayor ritmo de depósito, obteniendo resultados de hasta 10 veces mayor que sin el campo magnético [22]. Esta configuración permite poder realizar el proceso de sputtering con valores de presión del gas de trabajo cercanos a 10^{-3} mbar. El campo magnético es creado mediante unos imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo.

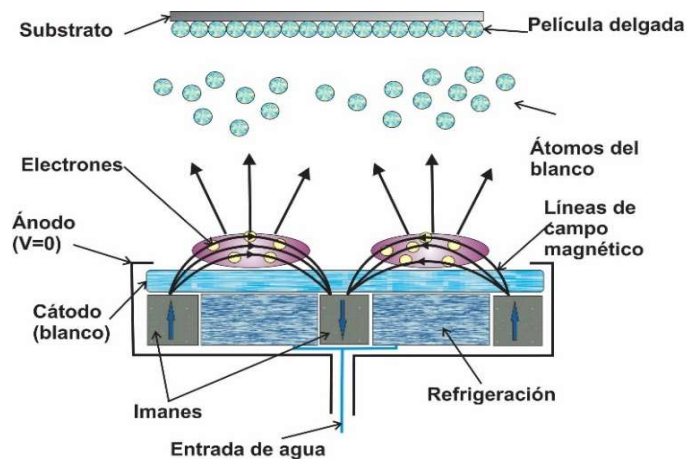


Figura 1.6 Esquema del proceso de sputtering RF con magnetrón.

Una desventaja del sputtering RF con magnetrón es que la erosión del material no es uniforme y no se aprovecha al máximo el material del blanco, debido a que el sputtering es más intenso en las líneas de campo magnético paralelas a la superficie del cátodo resultando en una erosión visible del blanco en forma de V [26].

1.4.4 Depósito por sputtering reactivo y no reactivo

Se denomina sputtering no reactivo a aquel en el que, el gas que se utiliza en el proceso del plasma no reacciona químicamente con el material que se quiere depositar como película. Suele utilizarse para esto gases inertes, en general el argón y el nitrógeno, debido a sus altos rendimientos, y en particular el primero por tener un valor más económico que otros gases.

Si el proceso de sputtering se realiza en presencia de un gas reactivo, como podría ser el caso del oxígeno (O_2), el sputtering se denomina reactivo. En este caso debe considerarse la presencia del gas reactivo en el proceso que si es abundante puede provocar que el compuesto se forme sobre el cátodo y afecte los parámetros de descarga y de depósito [26].

1.5 Técnica OAD, GLAD y efecto de sombreado

La técnica de depósito de ángulo oblicuo (OAD) es un proceso de depósito en el cual el sustrato tiene un ángulo oblicuo (α), con respecto a la fuente de evaporación [28]. Esto contrasta con el método de depósito convencional donde el flujo de partículas de material que emana de la fuente alcanza el sustrato con una dirección paralela a su normal. Además, esta técnica podría emplearse junto con la rotación o el control de la posición del sustrato con respecto a la fuente de vapor, esto se conoce como GLAD (del inglés, *glancing angle deposition*) y ha demostrado ser una técnica útil para depositar películas columnares con porosidad y formas controladas con tamaños nanométricos [29-33]. La Figura 1.7 muestra un diagrama esquemático de la técnica de depósito de ángulo oblicuo con rotación de sustrato.

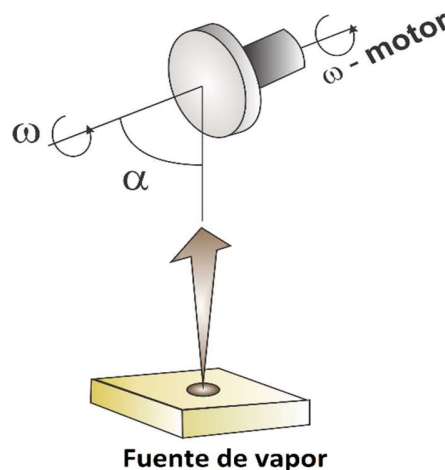


Figura 1.7 Representación esquemática de la técnica GLAD.

El método de GLAD es una técnica reciente y útil para crecer materiales nanoestructurados a bajo costo, que consiste en inclinar el sustrato contra el flujo de vapor. Inicialmente, los núcleos se forman aleatoriamente en el sustrato y producen regiones sombreadas por sí mismas donde el flujo de vapor no puede alcanzar la superficie del sustrato, lo que a su vez favorece la creación de un patrón de nanoarreglos. Al controlar la rotación del sustrato y el ángulo de incidencia del flujo de vapor, la temperatura del sustrato y la tasa de incidencia, entre otros parámetros, permite obtener nanoestructuras tridimensionales, como nano columnas, zig-zag, nanohélices, nanovarillas y muchos otros [34-35], que mejoran el área de contacto para ciertos materiales. Esto también produce cambios en las propiedades ópticas y estructurales de los materiales depositados, que podrían resultar beneficiosos para ciertas aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y fotocatalíticos [15,35]. Además, las estructuras mencionadas anteriormente podrían integrarse en una celda solar, lo que las hace muy atractivas para una amplia variedad de aplicaciones [15,36].

El mecanismo de crecimiento en OAD o en GLAD se llama efecto de sombreado. Este efecto comienza en las primeras etapas del depósito, cuando se forman núcleos al azar en la superficie del sustrato (Figura 1.8 (a)). A medida que el proceso de depósito continúa, el crecimiento de los núcleos impide la llegada de cualquier otro material evaporado a las áreas que no tienen núcleos, lo que produce áreas sombreadas (Figura 1.8 (b)). Por lo tanto, los núcleos más altos recibirán más material del flujo de vapor en comparación con los más pequeños; esto evita que las islas más pequeñas crezcan más y conduce a la formación de un crecimiento columnar distinto (Figura 1.8 (c)). Finalmente, solo la parte superior de las estructuras columnares más altas continuará recibiendo más flujo de vapor, por lo que las columnas y núcleos más pequeños dejarán de crecer, lo que provocará un crecimiento columnar inclinado hacia la fuente de vapor con un ángulo columnar β (Figura 1.8 (d)), este proceso es llamada extinción columnar [37]. La estructura columnar de la película delgada depositada estará fuertemente influenciada por los nucleos de crecimiento y el efecto de sombreado. Las nanoestructuras unidimensionales fabricadas por OAD y GLAD tienen un número diverso de aplicaciones, por ejemplo, recubrimientos antirreflejantes [38,39], reflectores omnidireccionales [40], recubrimientos superhidrófobos [41], celdas solares [42], sensores [43], entre otros.

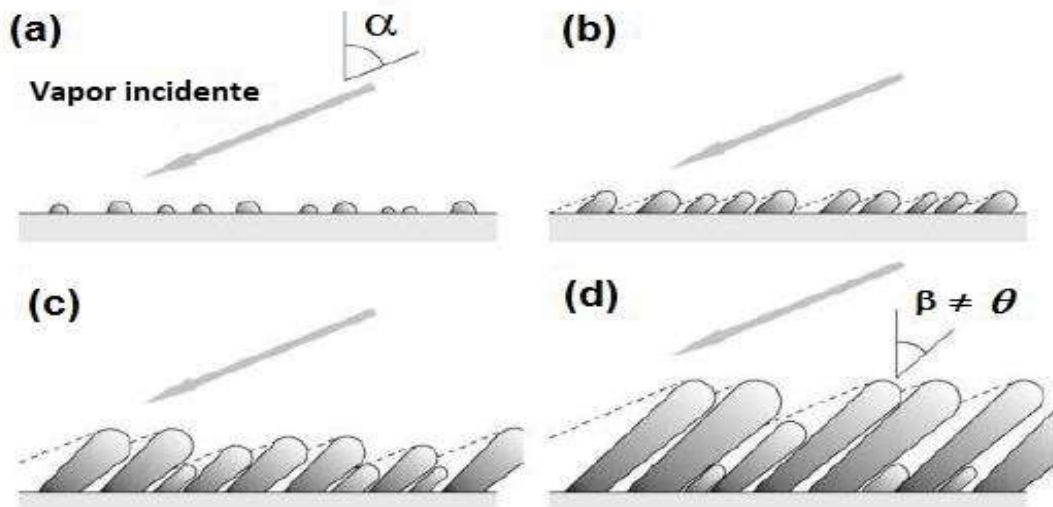


Figura 1.8 Representación esquemática del mecanismo de crecimiento (a) llegada inicial del flujo de vapor al sustrato en un ángulo α (b) núcleos centrales que crecen por el efecto de sombreado (c) crecimiento columnar (d) extinción columnar por el efecto de sombreado.

Por lo general, el ángulo del flujo incidente (α) es mayor que el ángulo de inclinación columnar (β) y ha habido muchos intentos de correlacionarlos matemáticamente [44-47]. algunos parámetros de depósito afectan el valor de β , tales como, la temperatura del sustrato, la velocidad de depósito, la distribución angular del flujo de vapor de depósito y la presión dentro de la cámara de vacío [48]; sin embargo, las expresiones heurísticas más ampliamente utilizadas para correlacionar α y β son la regla tangente propuesta por Nieuwenhuizen y Haanstra [49], que es válida para valores pequeños de α ($\alpha \leq 50^\circ$) [45]:

$$\tan \beta = \frac{1}{2} \tan \alpha \quad (1.1)$$

O la regla del coseno propuesta por Tait [50], empleando un modelo puramente balístico, que se aplica a valores elevados de α

$$\beta = \alpha - \arcsen\left(\frac{1-\cos \alpha}{2}\right) \quad (1.2)$$

Estas expresiones sugieren que el flujo de vapor debe dirigirse hacia el sustrato con un ángulo de incidencia grande si se desea una estructura columnar altamente inclinada, lo que a su vez dará como resultado una película porosa debido al efecto de sombreado. Por el contrario, un flujo que llega perpendicularmente a la superficie del sustrato conducirá a un crecimiento casi columnar, dando como resultado una estructura compacta [44, 45]. A pesar de algunas concordancias, ninguna

de estas expresiones puede predecir con éxito la relación entre los ángulos antes mencionados, y no explica la mayoría de los datos experimentales. No obstante, en los últimos años Alvarez et. al. [51] han propuesto un modelo más preciso para predecir la dependencia entre α y β , que tiene en cuenta la interacción entre las partículas de depósito y la superficie del material depositado, este nuevo modelo llamado mecanismo de captura de superficie se basa en consideraciones atomísticas [52].

La Figura 1.9 muestra imágenes SEM de nanoestructuras, específicamente de TiO_2 fabricado por el método OAD, variando diferentes parámetros geométricos y condiciones de crecimiento, que se diseñaron para manipular las condiciones de sombreado durante el crecimiento de diferentes maneras. La Figura 1.9 (a) muestra la imagen de la sección transversal del crecimiento nanoestructurado inclinado [53]. Como se observa, el ángulo de inclinación columnar β depende del ángulo de flujo incidente α . Esta estructura columnar inclinada es típica de las películas delgadas que crecen mediante la técnica OAD y GLAD y que se pueden transformar en estructuras más complejas si el sustrato se manipula durante el depósito, específicamente:

*Estructuras en zigzag Figura 1.9 (b): son estructuras columnares donde sus direcciones cambian hacia adelante y hacia atrás lo que produce grandes valores de α combinado con direcciones alternas.

*Estructuras helicoidales Figura 1.9 (c): donde la rotación lenta y grandes de valores α que continuamente redireccionan la orientación columnar produciendo así estructuras helicoidales.

* Columnas verticales Figura 1.9 (d): donde velocidades de rotación de sustrato altas combinadas con un gran valor de α producen estructuras columnares verticales.

* Estructuras de densidad gradual Figura 1.9 (e): donde la modulación de α entre valores altos y bajos cambia la densidad y el diámetro de la estructura columnar [54].

La mayoría de estas películas delgadas nanoestructuradas también se obtienen para otros materiales además del TiO_2 .

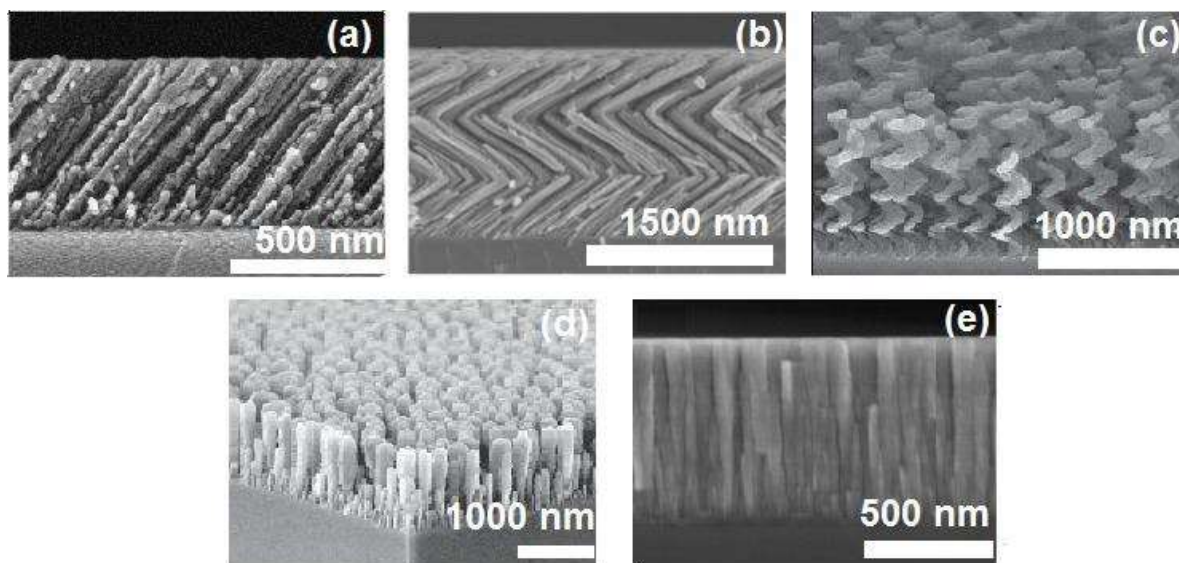


Figura 1.9 Nanoestructuras típicas de TiO_2 fabricadas mediante la técnica GLAD. (a) columnas inclinadas, (b) columnas en zigzag, (c) columnas helicoidales, (d) columnas verticales y (e) columnas de densidad gradual [54].

Capítulo 2 Técnicas de caracterización

Este capítulo describe las técnicas de caracterización empleadas a lo largo del desarrollo de esta tesis. El presente trabajo se enfocó principalmente en las caracterizaciones morfológicas, estructurales, ópticas, químicas y eléctricas de los materiales crecidos. Perfilometría, microscopia de fuerza atómica (AFM), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS), difracción de rayos x (XRD, por sus siglas en inglés), espectroscopia UV-Vis y el método de Van der Paw fueron las principales técnicas utilizadas, para la obtención del espesor, tamaño de cristalito, orientaciones cristalinas, tamaño de grano, transmitancias en el espectro visible, mediciones eléctricas, entre otras, las cuales se especificarán con más detalle a lo largo de la presente tesis.

2.1 Perfilometría

Para la medición de los espesores se utilizó un perfilómetro Dektak 8, un equipo que tiene una punta móvil, que se pone en contacto con la muestra. La punta recorre la superficie aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud de barrido y la magnitud de la fuerza pueden variarse en función de las características de la muestra). A partir de un sistema de medición, conectado a la punta, se pueden registrar los desplazamientos verticales que sufre la punta en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra y así determinar los cambios en el espesor [55]. La Figura 2.1 muestra un esquema de dicha técnica que requiere un escalón, utilizado como referencia. El equipo utilizado es un perfilómetro Dektak.

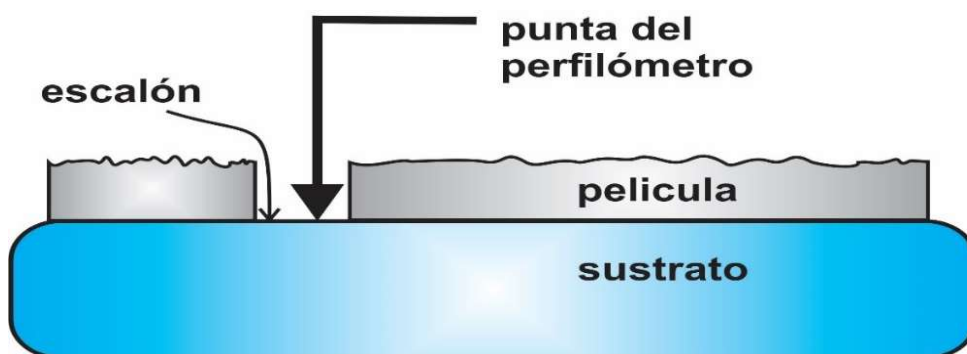


Figura 2.1 Representación esquemática de la medida del espesor mediante un perfilómetro.

2.2 Microscopia de fuerza atómica

Para el estudio de la morfología de algunas de las películas se utilizó el microscopio de fuerza atómica (AFM), el cual es un instrumento mecánico-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los pico-Newtons y que permite obtener imágenes de la topografía de una superficie explorada con muy alta resolución, mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica.

El principio de funcionamiento de la técnica de AFM consiste en utilizar un cantiliver o viga voladiza con una punta muy fina para escanear la superficie de la muestra. A medida que la punta avanza por la superficie, las fuerzas atractivas entre la superficie y la punta generan que el cantiliver se acerque hacia la muestra. Según la situación, las fuerzas que se miden en este tipo de microscopía incluyen: fuerzas mecánicas de contacto, fuerzas de Van der Waals, fuerzas capilares, fuerzas electrostáticas, etc. Se utiliza un rayo láser para detectar las desviaciones del cantiliver al seguir la superficie [56].

Al reflejar un haz incidente en la parte superior del cantiliver, cualquier desviación de este provocará ligeros cambios en la dirección del rayo reflejado. Un fotodiodo sensible a la posición puede ser usado para rastrear estos cambios. Por lo tanto, si la punta del AFM pasa por una superficie elevada, la desviación del cantiliver (cambio de la dirección del rayo reflejado) es registrado por el fotodiodo. La medición puede realizarse de dos maneras: manteniendo la altura de la punta constante o manteniendo la fuerza constante. En el primer caso, cuando los átomos de la punta y los de la superficie se acercan, las fuerzas de interacción se incrementan y cuando se alejan disminuyen para que la altura entre la punta y la muestra se mantenga constante. En el segundo caso, la punta se irá acercando o alejando de acuerdo con la morfología de la superficie, para que de este modo la fuerza entre la punta y la muestra se mantenga constante.

La técnica de AFM hace un mapeo topográfico de la superficie de una muestra, al escanear el cantiliver sobre una región de interés. Los cambios en la superficie de la muestra influyen en las desviaciones del cantiliver y son monitoreados por el fotodiodo [55]. El equipo utilizado es un microscopio de fuerza atómica Nanosurf, éste posee un cantiliver de silicio de 450 μm de largo por 50 μm de ancho, su máximo rango de barrido es de 60-80 μm en el plano X-Y y de 20 μm en el eje Z. El esquema del funcionamiento del AFM puede apreciarse en la Figura 2.2

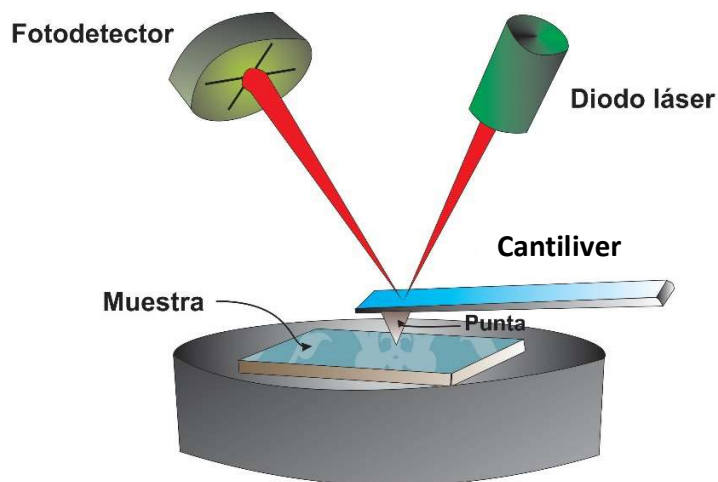


Figure 2.2 Principio de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica.

2.3 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los instrumentos de caracterización más utilizados debido a su alta resolución en la caracterización superficial de materiales, además mediante la espectroscopía de energía dispersada (EDS) se puede obtener la composición elemental. Este microscopio emplea electrones en lugar de luz para formar la imagen, lo que ha permitido su amplio uso en materiales orgánicos e inorgánicos con mayores ventajas que los microscopios ópticos convencionales [57]. Su funcionamiento se esquematiza en la Figura 2.3 en la que se observa como primer elemento un cañón de electrones, que son emitidos desde un cátodo de tungsteno termo-iónicamente o bien vía emisión de campo. Paso seguido los electrones son concentrados en una zona menor, mediante dos lentes condensadoras, generando un haz estrecho. A continuación, un par de bobinas desvían el haz de electrones sobre un área en la superficie de la muestra. Al chocar los electrones del haz (conocidos como electrones primarios) con la muestra se generan principalmente, electrones retro dispersados, electrones secundarios, radiación electromagnética (rayos x) y algunas otras partículas menos significativas, cada uno de ellos con una energía característica. Internamente el equipo cuenta con los siguientes detectores:

-Un tubo fotomultiplicador amplifica la señal y su salida modula la intensidad de un tubo de rayos catódicos que perciben la energía de estas partículas y la convierten en las siguientes imágenes y datos:

-Un detector de electrones secundarios con los que se obtienen las imágenes de alta resolución.

-Un detector de electrones retro dispersados con menor resolución de imagen, pero mayor contraste, que permite obtener la topografía de la superficie y su composición superficial (mapeos).

-Un detector de energía dispersiva que captura los rayos x generados y permite realizar un análisis espectroscópico de la composición de la muestra [22], el equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo JEOL 7600F.

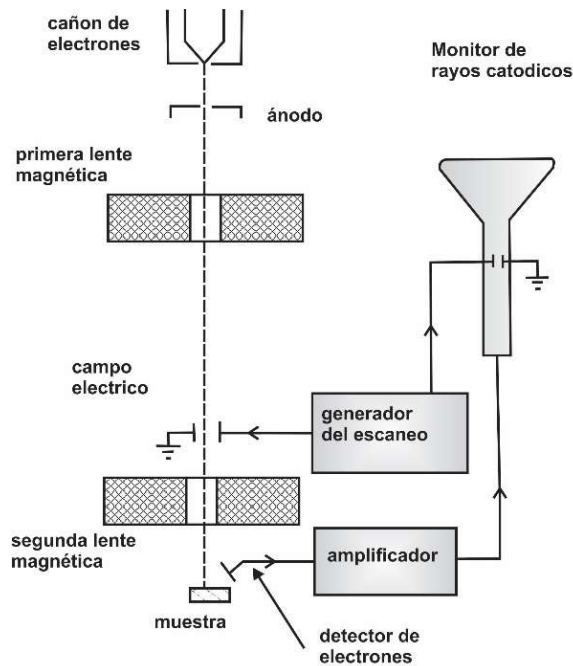


Figura 2.3 Caracterización esquemática del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

2.4 Difracción de rayos X

Para el análisis de la estructura cristalina de un material suele utilizarse la técnica de difracción de rayos x (DRX), la cual básicamente emplea haces monocromáticos con una longitud de onda del orden de los Angstroms, ya que la difracción del haz se produce cuando las dimensiones del objeto de difracción son mayores a la magnitud de la dimensión de la onda incidente, es decir menor a los espacios interatómicos de los sólidos [58].

Cuando un haz de rayos x incide sobre un material sólido, los rayos x se dispersan en todas las direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la radiación dispersada en otros átomos; sin embargo, la difracción de átomos diferentes puede interferir entre sí y la distribución de intensidad resultante es fuertemente modulada por esta interacción. Si los átomos están dispuestos de una manera periódica, como en los cristales, las ondas difractadas consistirán

en máximos de interferencia (picos) con la misma simetría que en la distribución de los átomos. La medición del patrón de difracción, por lo tanto, nos permite deducir la distribución de átomos en un material, es por eso que el análisis de la dispersión de rayos x puede dar mucha información de la estructura cristalina del material, como, por ejemplo:

- La posición de los picos máximos: permite determinar parámetros reticulares, el sistema cristalino y tensiones de primer y segundo tipo, así como la orientación preferencial.
- Intensidades: con éstas se puede determinar el grado de cristalinidad en el espacio de los dominios coherentes (estructura) y el tamaño del cristalito.

Además, debido a que los picos en el patrón de difracción de rayos x se relacionan directamente con las distancias atómicas, para un conjunto dado de planos reticulares con una distancia interplanar d , la condición para que se produzca una difracción (pico) puede encontrarse usando la ley de Bragg [59].

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

Siendo θ el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra, λ la longitud de onda de los rayos x y m es un número entero positivo. En la Figura 2.4 se presenta un esquema de las condiciones necesarias que dan lugar a la difracción. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza destructiva y el haz difractado es de muy baja intensidad [58].

El difractómetro es un aparato usado para determinar los ángulos en los cuales la difracción ocurre en una muestra. En él un detector móvil de rayos x registra los ángulos 2θ con los cuales se difracta el haz y se obtiene una señal característica de difracción. Se utilizó un difractómetro Siemens D5000 con una fuente de radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.154$ nm) a 25 kV y 35 mA, con una abertura de diafragma de 0.2 mm, el paso del goniómetro es de 0.02° , en las muestras iniciales y de 0.01° para las muestras finales, con 3 segundos de tiempo de paso y un ángulo de incidencia de 1° como haz rasante.

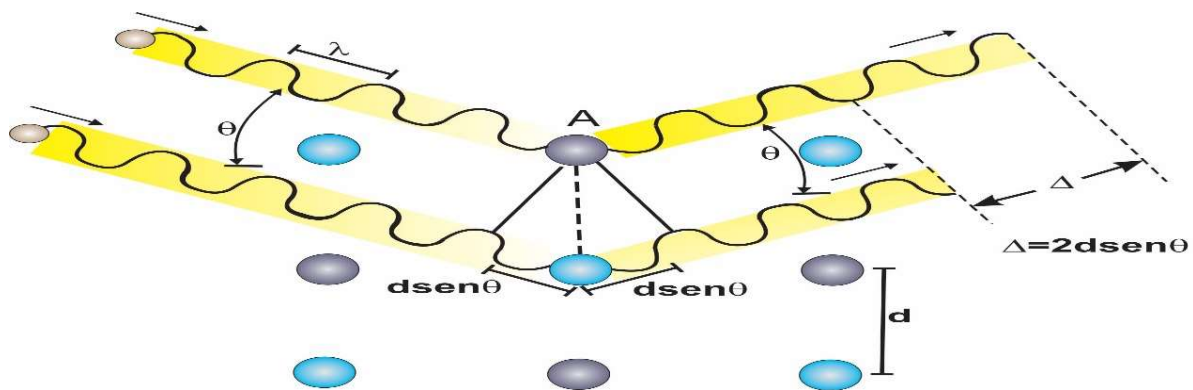


Figura 2.4 Esquema de la difracción de rayos X por un cristal.

2.5 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X

Para obtener información acerca del entorno molecular, estado de oxidación, átomos enlazados, orbitales moleculares, etc, se utiliza la técnica de espectroscopía foto-electrónica de rayos x (XPS), la cual es una técnica espectroscópica cuantitativa de caracterización de la superficie de un material. Para esto se irradia la superficie de la muestra con rayos x (fotones con energía $h\nu$) de aproximadamente 1486.7 eV (rayos x de $AlK\alpha$), golpeando a los electrones de los átomos de la muestra, provocando la emisión de fotoelectrones como se aprecia en la Figura 2.5 La relación de energías de este proceso está dada por:

$$E_C = h\nu - E_B - \phi_{Esp} \quad (2.2)$$

Donde E_C es la energía cinética del fotoelectrón, E_B la energía de enlace y ϕ_{Esp} es la función trabajo del espectróscopio.

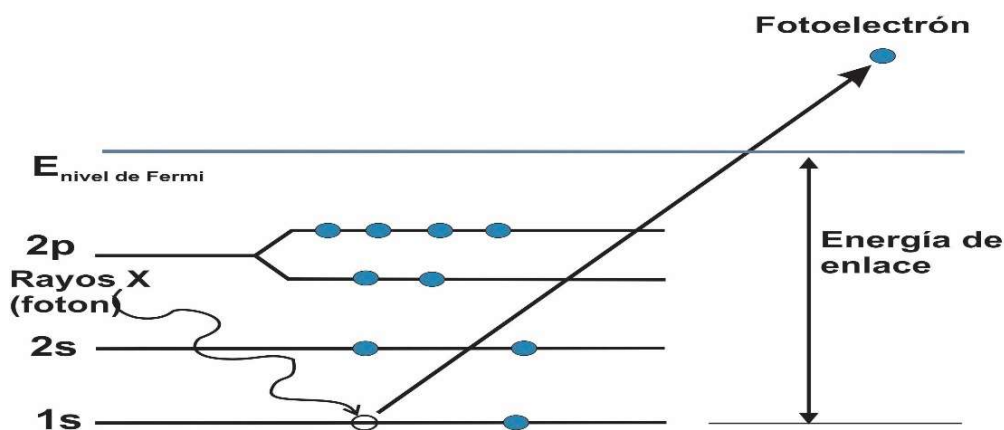


Figura 2.5 Representación esquemática del proceso de XPS.

Un espectro típico de XPS es un gráfico del número de electrones detectados (eje Y) frente a la energía de enlace de los electrones detectados (eje X). Cada elemento produce un conjunto característico de picos con valores de energía de enlace característicos que identifican directamente cada elemento que existe en o sobre la superficie del material que se analiza. Estos picos característicos corresponden a la configuración electrónica de los electrones dentro de los átomos, por ejemplo, 1s, 2s, 2p, 3s. Esta información se obtiene al relacionar cada pico obtenido en el espectro de XPS con su elemento químico respectivo. Existen tablas y manuales donde se informan los espectros particulares de los elementos y compuestos conocidos. [60,61]. Casi todos los elementos de la Tabla Periódica se pueden identificar utilizando las diversas energías de enlace del núcleo obtenidas en un espectro XPS, con la excepción del hidrógeno y el helio [62]. Para llevar a cabo un análisis cuantitativo del espectro XPS obtenido, las concentraciones relativas C_x se estiman usando la siguiente expresión:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i (I_i/S_i)} \quad (2.3)$$

Donde I_x es la altura o el área para el elemento x , S_x es la sensibilidad relativa del pico del fotoelectrón, la suma se realiza sobre todos los elementos presentes. El equipo utilizado para las mediciones de XPS es un K-ALPHA Thermo Scientific System.

2.6 Propiedades ópticas

Para la obtención de las propiedades ópticas se utilizó un espectrofotómetro UV-visible Agilent 8453, de la empresa Agilent Technologies Deutschland GmbH. El sistema óptico del espectrofotómetro se muestra en la Figura 2.6. Este tiene una fuente de radiación que consiste en una combinación de una lámpara de descarga de deuterio para el rango de longitudes de onda UV y una lámpara de wolframio para el rango de longitudes de onda visible y de onda corta del infrarrojo cercano. La imagen del filamento de la lámpara de wolframio se enfoca en la abertura de descarga de la lámpara de deuterio mediante un diseño especial de lámpara con acceso posterior que permite combinar ópticamente ambas fuentes luminosas y compartir un eje común con respecto a la lente de la fuente. La lente de la fuente forma un único haz luminoso colimado. El haz pasa a través del área del obturador/filtro de corrección de dispersión luminosa y a continuación a través de la muestra hasta la lente y la rendija del espectrógrafo. En el espectrómetro, la luz se dispersa

sobre una matriz de diodos mediante una red de difracción holográfica. Esto permite un acceso simultáneo a toda la información de longitudes de onda. El resultado es un aumento sustancial de la velocidad a la que se pueden adquirir los espectros

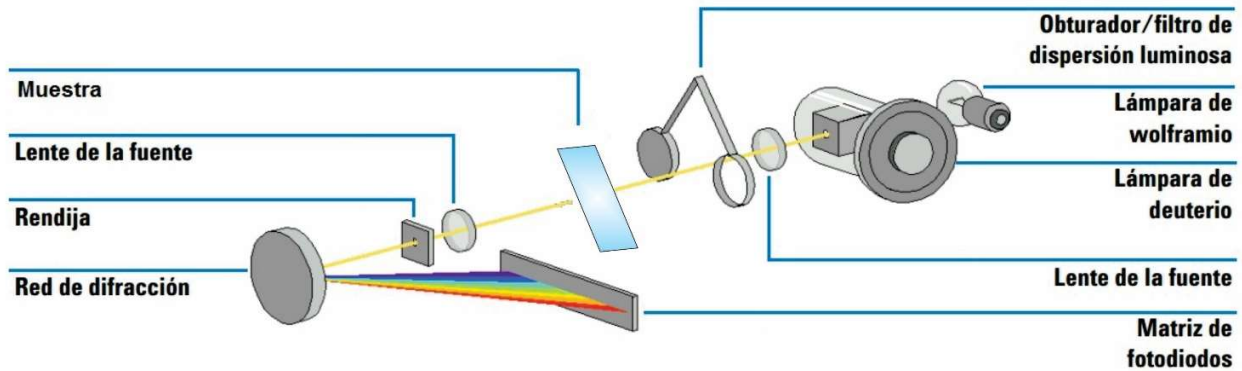


Figura 2.6 Esquema del funcionamiento del espectrofotómetro UV-visible Agilent 8453.

Cuando un haz de luz de una determinada radiación electromagnética incide sobre un material, la intensidad de la radiación transmitida I es igual a la intensidad del haz incidente I_0 y al espesor dx del material:

$$dI = -\alpha I_0 dx \quad (2.4)$$

Donde la constante de proporcionalidad α expresa las propiedades de absorción de la capa y es una medida de la cantidad de luz del haz incidente que es absorbida durante su propagación.

Si se integra la Ecuación (2.4) suponiendo que la muestra posee un espesor t se tiene

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^t \alpha dx \quad (2.5)$$

De esa manera se obtiene:

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

La ecuación (2.6) es conocida como la ley de Beer-Lambert, la cual establece la relación entre el coeficiente de absorción (α) y los espectros de transmitancia [63]. De ella se observa que la razón I/I_0 es precisamente la transmitancia.

2.7 Determinación de la energía de banda prohibida

De la ecuación (2.6) podemos despejar el coeficiente de absorción obteniendo la siguiente ecuación

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{t} \ln \frac{I_0}{I} \quad (2.7)$$

La magnitud del coeficiente de absorción (α) caracteriza al material y es una función de la energía de la radiación incidente o de la longitud de onda, por lo cual es llamado espectro de absorción óptica de la capa. Por consiguiente, los materiales transparentes tienen coeficientes de absorción muchos menores a los materiales que absorben en el espectro de luz visible

La expresión (2.7) es utilizada para graficar el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda de la radiación incidente. Al realizar un análisis adecuado de la absorción fundamental es necesario hacer dos consideraciones:

1. El momentum del fotón es más pequeño que el momento de la red. Esto significa que en el proceso de absorción de un fotón el momentum del electrón involucrado debe ser conservado, es por eso que cuando un electrón pasa de un estado en la banda de valencia a otro en la banda de conducción, su energía aumenta, pero no su momentum.
2. Se supone que el material es puro y, por lo tanto, el coeficiente de absorción mostrará el siguiente comportamiento:

$$\alpha(\lambda) = \begin{cases} 0 & \text{si } h\nu < E_g \\ \neq 0 & \text{si } h\nu \geq E_g \end{cases} \quad (2.8)$$

Donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del fotón incidente. Adicionalmente a las consideraciones anteriores hay dos tipos de transiciones entre bandas que tienen lugar el proceso de absorción fundamental: (Fig. 2.7)

- a) Transición directa: El máximo y el mínimo de la banda de valencia y conducción, respectivamente, coinciden con el vector de onda \vec{k} .
- b) Transición indirecta: El máximo y el mínimo de a banda de valencia y conducción, respectivamente, no coinciden con el vector de onda \vec{k} .

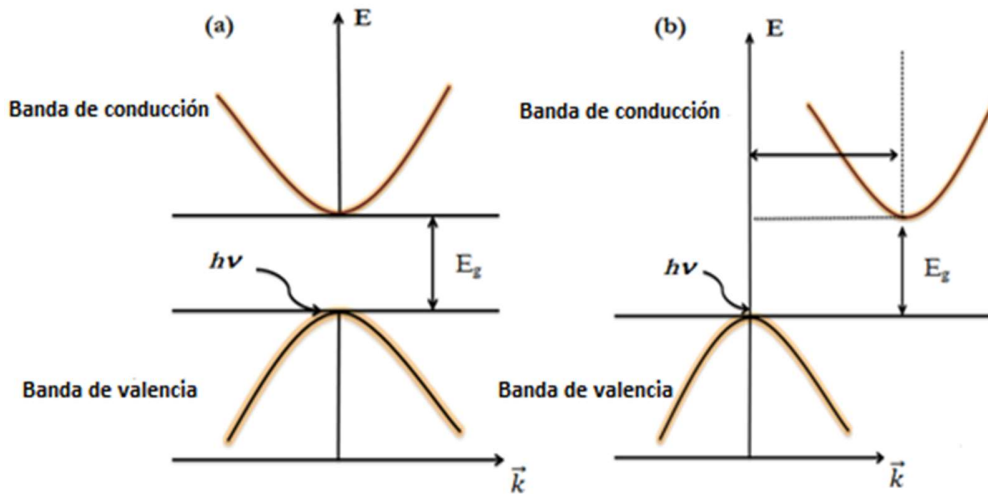


Figura 2.7 Esquema de las transiciones (a) directa e (b) indirecta en un material.

El valor de la energía de banda prohibida (E_g) es obtenido por extrapolación de la parte lineal del gráfico de la energía del foton incidente contra α^2 . La siguiente relación expresa la dependencia de α con respecto a la energía ($h\nu$) de la radiación fotónica incidente [58]:

$$\alpha(h\nu) = \begin{cases} A(h\nu - E_g)^{1/2} \\ A(h\nu - E_g)^2 \end{cases} \quad (2.9)$$

Las expresiones en la Ec. (2.9) son aplicadas para transiciones directas e indirectas, respectivamente. En ambas expresiones A es una constante que varía de material a material. Al elevar al cuadrado la expresión de transición directa, se obtiene una dependencia lineal de α^2 respecto a $h\nu$

$$\alpha^2(h\nu) = A^2(h\nu - E_g) \quad (2.10)$$

El valor de E_g se obtiene por extrapolación de la parte lineal del borde de absorción de la curva descrita en la relación anterior al encontrar el valor de $h\nu$ donde se cumple que $\alpha^2(h\nu) = 0$.

2.8 Caracterización eléctrica

Las propiedades eléctricas de los materiales son una medida importante, según el tipo de material o la aplicación. Por ejemplo, en el uso del AZO o el ITO en su aplicación como electrodo o capa ventana en celdas solares se requiere que la resistividad eléctrica de la película delgada tenga valores del orden de 10^{-2} - 10^{-4} [63]. En esta tesis las caracterizaciones eléctricas fueron realizadas utilizando el método de Van der Pauw y el efecto Hall, obteniendo los valores de resistividad eléctrica, tipo de portador, densidad de carga y la movilidad eléctrica, el equipo utilizado para las mediciones eléctricas fue un Ecopia HMS-5000. Los métodos mencionados son discutidos a continuación

2.8.1 Método de Van Der Pauw

El método de Van der Pauw o también conocido como técnica de cuatro puntas es un método que considera, en muestras de películas delgadas, cuatro pequeños contactos colocados en la periferia (preferentemente en las esquinas según la Figura 2.8 (a) de la película, como puntos para medidas de voltaje y corriente [64,65]. Para determinar la resistividad eléctrica se procede a hacer lo siguiente: se considera a la película delgada como una lámina plana libre homogénea y provista de 4 pequeños contactos, 1,2,3 y 4, ubicados en forma arbitraria. En la muestra (Figura 3.8 b) es posible aplicar una corriente I_{12} en los puntos 1 y 2, por lo que podremos medir una diferencia de potencial entre los puntos 3 y 4 ($V_4 - V_3$) y definir una resistencia según la Ecuación (2.11):

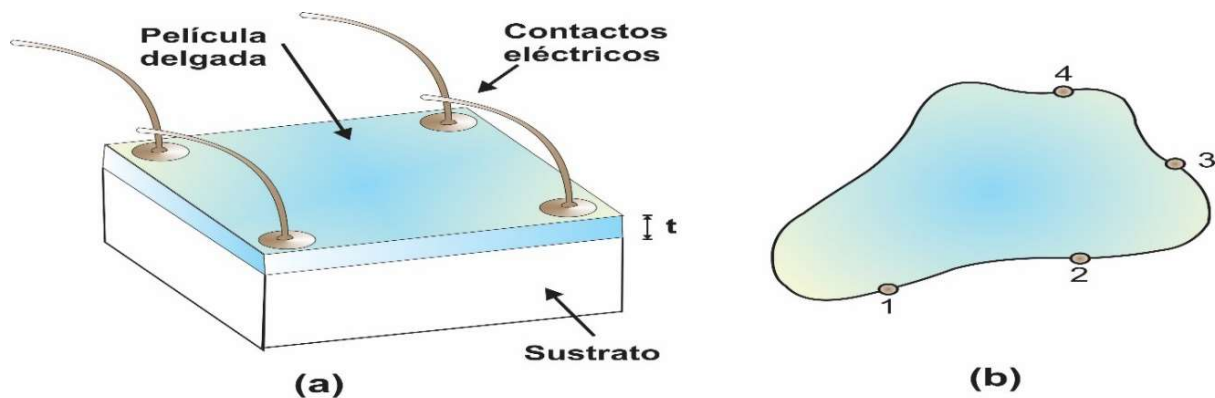


Figura 3.8 Representación del método de Van der Pauw: a) sobre la película delgada, b) configuración posible de los 4 puntos de contacto.

$$R_{12,34} = \frac{V_4 - V_3}{I_{12}} \quad (2.11)$$

De forma similar se puede definir

$$R_{23,41} = \frac{V_1 - V_4}{I_{23}} \quad (2.12)$$

Este método de medida está basado en una relación entre $R_{12,34}$ y $R_{23,41}$ dada por [64]:

$$\exp\left(-\frac{\pi t}{\rho} R_{12,34}\right) + \exp\left(-\frac{\pi t}{\rho} R_{23,41}\right) = 1 \quad (2.13)$$

Donde t y ρ es el espesor y la resistividad eléctrica de la película, respectivamente. Al tener la configuración que se observa en la Figura 2.9, un total de ocho mediciones pueden ser realizadas dependiendo de las combinaciones en los contactos y la convención de corriente utilizada; además, considerando las simetrías entre los contactos, con la medición de los 8 voltajes (V_1 a V_8) y con un valor de corriente promedio, se pueden determinar dos resistividades eléctricas para estas configuraciones:

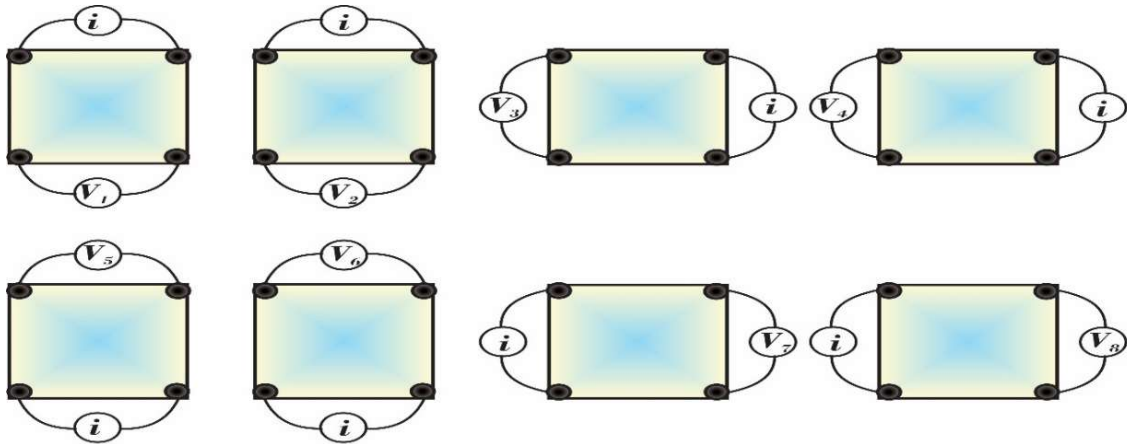


Figura 2.9 Configuración del método de Van der Pauw para medir la resistividad.

$$\rho_A = \frac{\pi f_A t}{4 I \ln(2)} (V_2 + V_4 - V_1 - V_3) \quad (2.14)$$

$$\rho_B = \frac{\pi f_B t}{4 I \ln(2)} (V_6 + V_8 - V_5 - V_7) \quad (2.15)$$

Donde ρ_A y ρ_B son las resistividades en $\Omega\text{-cm}$, I es la corriente promedio aplicada, f_A y f_B son los factores geométricos que dependen de la simetría de la muestra y están relacionados por las dos resistencias ($f_A = f_B = 1$, para películas uniformes). La resistividad de la muestra se calculará con

$$\rho_B = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad (2.16)$$

si el espesor de las muestras (t) es uniforme, la resistencia de las películas (R) podrá determinarse a partir de la relación simple $\rho = Rt$.

2.8.2 Efecto Hall

Para la medición de la concentración de portadores n_p y de su movilidad μ el método de medida más común se basa en el efecto Hall. En este método el voltaje Hall (V_{Hall}) y la correspondiente concentración de portadores *negativos* ó *positivos* es medido al aplicar un campo magnético perpendicular a la muestra. El principio físico básico para entender el efecto Hall es la fuerza de Lorentz actuando sobre cargas libres. Cuando una corriente eléctrica circula a través de un material conductor o semiconductor mientras que al mismo tiempo se coloca perpendicularmente a un campo magnético externo B , el primero ejerce una fuerza transversal sobre los portadores de carga hacia una cierta dirección, lo que resulta en un exceso carga eléctrica de superficie en el lado de la muestra. Como resultado, se genera un campo eléctrico que compensa la influencia de la fuerza de Lorentz [66,67]. Esto conduce a una diferencia de potencial entre los dos lados de la muestra que se puede medir como voltaje Hall (V_{Hall}). Si este campo magnético es variable, puede obtenerse la pendiente de la gráfica de campo magnético contra V_{Hall} para determinar la densidad de portadores mediante la ecuación:

$$n_p = \frac{I}{et} \left(\frac{B}{V_{Hall}} \right) \quad (2.17)$$

Donde e es la carga fundamental del electrón y t el espesor de la muestra, el cociente B/V_H es obtenido mediante la medida del voltaje Hall como función del campo magnético y para la determinación de la pendiente mediante la regresión lineal de B y V_{Hall} . Puesto que la resistencia está relacionada con n_p y μ , se puede determinar el valor de la movilidad μ dada por la ecuación:

$$\mu = \frac{1}{en_p \rho} \quad (2.18)$$

Finalmente el tipo de los portadores de carga (n o p), se obtiene a partir del valor negativo o positivo de la resistencia Hall (R_{Hall}), donde [7]:

$$R_{Hall} = \frac{1}{ne} = \mu \rho \quad (2.19)$$

Capítulo 3 Nanoestructuración de CdS mediante la técnica GLAD y sublimación de espacio cerrado

Este capítulo describe los resultados obtenidos del crecimiento de películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) mediante la técnica de depósito con ángulo de inclinación y rotación (GLAD), sobre sustratos de vidrio y sustratos de vidrio recubiertos con óxido de indio con estaño (ITO) mediante la utilización de una fuente de efusión de vapor sublimado, a la cual se le aplicó una velocidad de rotación azimutal con un contra sentido de rotación, respecto a la dirección de rotación del sustrato. Las muestras se prepararon con diferentes ángulos de depósito (α) de 0° , 20° y 80° . Los efectos de este método de depósito, así como las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de estas películas son reportados.

3.1 Sulfuro de Cadmio

El sulfuro de cadmio (CdS) es un material semiconductor tipo-n de la familia II-VI de la Tabla Periódica, normalmente usado como agente foto sensitivo y como candidato en aplicaciones opto-electrónicas en el rango del espectro solar visible. Se caracteriza por una energía de banda prohibida de 2.42 eV (que corresponde a longitudes de onda alrededor de 512 nm) [68]. Por lo anterior, el CdS puede absorber fotones con energías que van desde el ultravioleta hasta el verde y transmitir la luz del amarillo hasta el infrarrojo cercano de la luz visible del espectro electromagnético. Así la luz que se transmite llega a la capa siguiente de la celda, y por esto, la película de CdS es conocida como la capa ventana de la celda solar, en especial en dispositivos de celdas solares basadas en CdTe y CuInGaSe₂ [69-71]. También las heterojunturas CdS/CdTe y CdS/CIGS han sido activamente investigadas como una unión fotovoltaica; además, películas de CdS, han sido depositadas por técnicas como erosión catódica [72], sublimación de espacio cerrado (CSS) [73], depósito de baño químico [74,75], spray pirólisis [76], sol-gel, spin coating [77], evaporación térmica [78], bombardeo iónico [79] entre otras. La técnica CSS, como se detalló en el Capítulo II, tiene la ventaja de ser un método de depósito de bajo costo debido a su configuración simple y los materiales económicos que emplea [80], y una alta tasa de depósito [81].

Se puede encontrar en la naturaleza al CdS en un mineral llamado Greenocktita. Tiene la apariencia de una piedra con el polvo de CdS incrustado en ella. Por lo que, de manera natural, solamente se puede encontrar en su forma sólida (polvo). Sin embargo, debido a los múltiples avances

tecnológicos se pueden obtener películas delgadas de CdS, mediante diversas técnicas de depósito. Dado que el tipo de unión formada entre el CdS y CdTe depende fuertemente de las interacciones entre las capas, las técnicas de depósitos utilizadas para el crecimiento de estos materiales se vuelven muy importantes en el rendimiento final del dispositivo. El CdS puede ser obtenido con estructura cúbica o hexagonal (tipo Wurzita) según la técnica utilizada en su crecimiento.

Algunas de las propiedades del CdS se resumen en:

1. Es un conductor tipo-n
2. Crece preferencialmente con estructura cristalina correspondiente a la fase hexagonal tipo wurzita con orientación (002)
3. Su coeficiente de transmisión óptica entre 75% y 85%
4. Índice de refracción de 2.32 [55].

3.2 Desarrollo experimental para la preparación de las películas de CdS

La Fig. 3.1 muestra la representación esquemática de la fuente de evaporación y el sustrato de vidrio en la técnica GLAD. Ω y ω son la velocidad de rotación de la fuente y del sustrato, respectivamente. La fuente de evaporación consiste en un recipiente de grafito que gira axialmente a $\Omega = 20$ rpm y se calienta mediante dos lámparas halógenas hasta 923 K. Se colocan 2 g de polvo de CdS (99.99% de pureza) en el recipiente. La presión dentro de la cavidad es de $\sim 7 \times 10^5$ Pa, asumiendo un comportamiento de gas ideal ($PV = nk_B T$), donde $V = 14.73$ cm³ es el volumen del contenedor, T (923 K) la temperatura de evaporación de la fuente, k_B es la constante de Boltzmann y n el número de moles. Se debe aclarar que aunque el modelo de gas ideal podría no ser totalmente cierto para modelar la presión del contenedor, representa una primera aproximación por simplicidad para las intenciones y propósitos inmediatos de este trabajo. El contenedor tiene una cubierta superior con 20 orificios de ~ 1.5 mm de diámetro distribuidos simétricamente como se muestra en la Figura 3.1 (b); que sirven para la efusión de vapor. La densidad de flujo de vapor (ϕ) para cada agujero se estimó utilizando el coseno de la ley de Knudsen [82]:

$$\phi = 3.153 \times 10^{22} \cdot \frac{a^2}{\pi L} \left(\frac{P_G}{\sqrt{TM}} \right) \cos \alpha \quad (3.1)$$

donde $a = 1.77 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ es el área de un orificio, $L = 6.0 \text{ cm}$ es la distancia entre el sustrato y la fuente de evaporación, P_G es la presión parcial del vapor de CdS dentro del contenedor, T (923 K) es la temperatura de evaporación de la fuente, M es el peso molecular del CdS y α es el ángulo del flujo incidente de los depósitos. La densidad del flujo tiene una distribución angular en cada orificio, esto produce una región confinada de vapor de CdS distribuida entre el sustrato y la fuente de evaporación.

Para crecer las estructuras verticales nanocolumnares de películas delgadas de CdS, el sustrato se coloca en modo GLAD como se muestra en la Figura 3.1 (b) y se calienta por radiación como se muestra en la Figura 3.1 (a). El sustrato se rota acimutalmente usando velocidades de $\omega = 20, 30, 40, 55, 150, 350, 700$ y 1020 rpm , e inclinaciones de $\alpha = 0^\circ, 20^\circ$ y 80° . El procedimiento de configuración experimental fue el siguiente: se usaron vidrio Corning 2947 e ITO/vidrio comercial (Delta Technologies CB-40IN-0107) con dimensiones de $25 \times 25 \times 0,7 \text{ mm}^3$ como sustratos, que se limpiaron secuencialmente antes del depósito de las películas, en

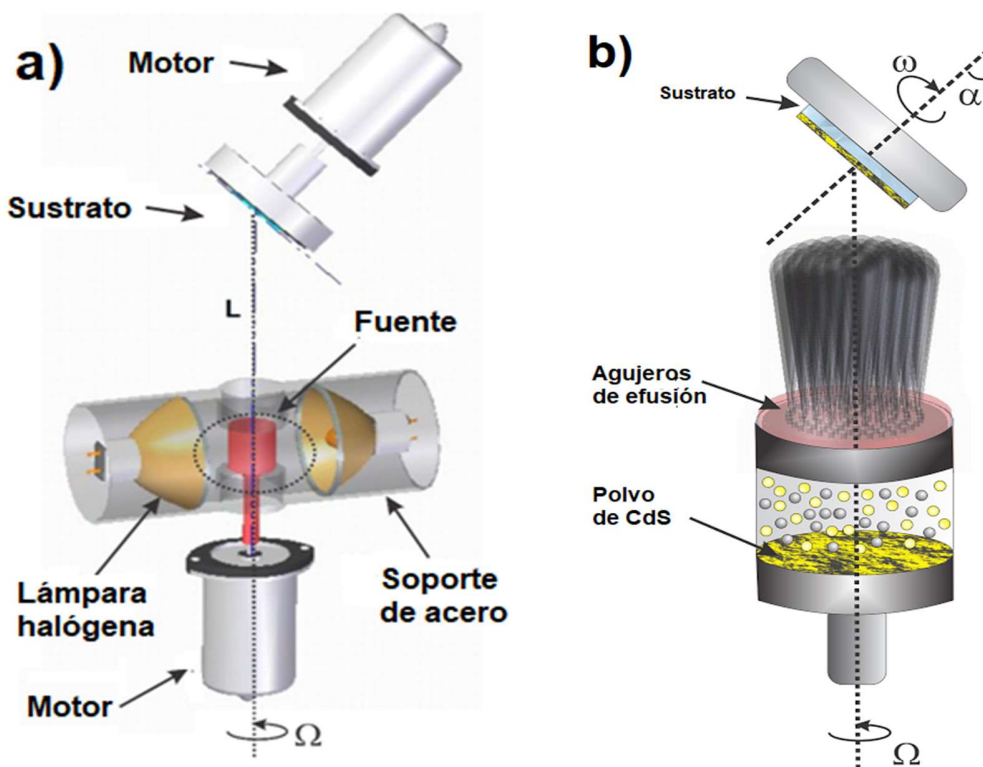


Figura 3.1 Sistema experimental del método GLAD combinado con la fuente de efusión del vapor sublimado. En (a) se observa el equipo de GLAD implementado con la fuente de fusión con dos motores independientes para los giros de Fuente y sustrato. En (b) se aprecia el esquema del contenedor de la fuente.

un baño de agitación ultrasónica en agua destilada, acetona y alcohol isopropílico durante 5.0 min. Posteriormente se secan con N_2 y en el interior de la cámara de vacío se calientan a una temperatura de sustrato (T_s) de 623 K. Alcanzada la T_s , y con la fuente a una temperatura de 923K, se retira el obturador colocado desde el inicio del procedimiento entre la fuente y el sustrato, ubicado frente a la fuente y se ajusta en modo GLAD con una distancia de separación de $L = 6.0$ cm. La fuente y el sustrato se ponen en contra rotación; esto es la fuente gira en una dirección opuesta a la del sustrato. La presión en la cámara de vacío fue ~ 4 Pa y el tiempo de depósito fue de 1 a 3 min para diferentes tipos de muestras.

La morfología transversal de las películas de CdS se realizó usando un equipo JEOL 7600F de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Los datos de difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron mediante un difractómetro de rayos X D5000 Siemens con un haz de radiación monocromática filtrada $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,14518$ nm) por 40 kV con 35 mA y una apertura de diafragma de 0,2 mm. Los difractogramas se registraron en modo de escaneo de paso con un ángulo del haz incidente de 1° y se registraron en $2\theta = 0.02^\circ$ con un tiempo de paso de 10 s en un rango de 2θ de $20-55^\circ$. Las mediciones ópticas se llevaron a cabo utilizando un espectrofotómetro UV-vis Agilent 8453 con una resolución de 0,1 nm, en el rango de 400-900 nm. La energía de banda prohibida se estimó con transiciones directas.

3.3 Resultados y discusiones

El valor de la densidad de flujo definido por la ecuación (3.1) disminuye a medida que α aumenta. Particularmente, para $\alpha = 80^\circ$, se estimó que $\phi \sim 1 \times 10^{21}$ átomos-CdS/cm²s. A primera vista, las películas no mostraron evidencia de formación de agujeros (pin-hole); esto podría explicarse por la contra rotación entre el sustrato y la fuente de evaporación, que a su vez podría favorecer una distribución angular uniforme del flujo de vapor de CdS.

Después del crecimiento de las películas de CdS, la morfología transversal fue observada mediante FESEM con un aumento de 50,000x y 100,000x. Para obtener una imagen SEM de buena calidad que permitiera la correcta visualización de las estructuras nanocolumnares, fue necesario emplear un tiempo de depósito de 3 min y de 2 min sobre el vidrio y sobre el sustrato ITO/Vidrio, respectivamente.

La imagen de corte transversal de los arreglos de CdS sobre sustrato de vidrio depositado a $\alpha = 80^\circ$ se muestra en la Figura 3.2 (a). Se formaron adecuadamente estructuras nanocolumnares de CdS

uniformes y densamente empaquetadas; Estas estructuras presentan alineaciones verticales con gran uniformidad a través del espesor, de ~ 300 nm. El diámetro de estas estructuras fue aproximadamente de 30 nm, y se estimó a partir del acercamiento en las imágenes transversales de FESEM. También se observa la presencia de fisuras con pequeñas brechas que dividen algunas de estas estructuras.

La Fig. 3.2 (b) muestra la estructura transversal para la muestra depositada sobre el sustrato de vidrio/ITO a $\alpha = 80^\circ$. Se observa una distribución columnar uniforme y densa, con un espesor de la película de ~ 200 nm. La presencia de fisuras fue menor en comparación con el crecimiento mostrado en la Figura 3.2 (a), las cuales no estaban presentes en el espesor de la película. Esto es evidencia de que el depósito de CdS está más densamente empaquetado sobre el sustrato de vidrio/ITO.

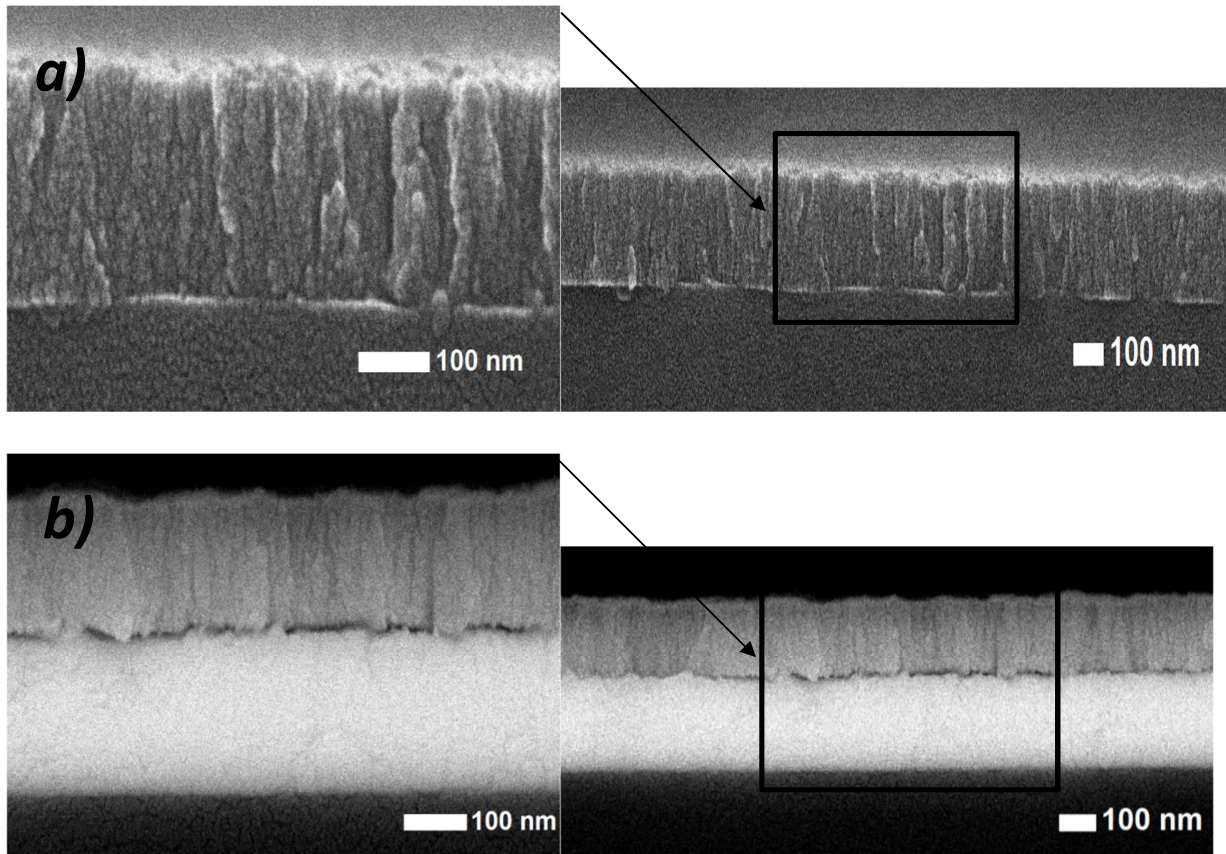


Figura 3.2 imágenes FESEM de los arreglos nanocolumnares de CdS depositadas a $\alpha = 80^\circ$ sobre vidrio con una magnificación de (a) 100000x y 50000x. Estructuras nanocolumnares de CdS depositadas sobre ITO/Vidrio a $\alpha = 80^\circ$ con magnificación de (b) 100000x y 50000x.

La Fig. 3.3 muestra el patrón de difracción de rayos x normalizados para las películas delgadas depositadas con $\alpha = 0^\circ$, 20° y 80° y 1 min de tiempo de crecimiento. La estructura de fase simple hexagonal Wurtzita para el CdS [83] se observó con una orientación preferencial en el plano (002). Aunque también se observaron picos de baja intensidad en (100), (101), (110), (103) y (112). Los datos de XRD mostraron que todos los picos se desplazan hacia valores más altos de 2θ en comparación con el patrón estándar ($2\theta = 26.507^\circ$); esto es evidencia de compresión [84]. El tamaño del cristalito (D_{XRD}) se calculó a partir del pico (002) usando la ecuación de Scherrer [85]:

$$D_{XRD} = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos\theta_{002}} \quad (3.2)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos x ($\lambda = 0.15418$ nm) y FWHM el ancho del pico a la altura media (del inglés, *full width at half maximum*). Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 3.1. Los tamaños de cristalito estuvieron entre ~ 25 nm y ~ 35 nm. El parámetro de red c_{002} se calculó empleando las ecuaciones estándar de los parámetros de red para la estructura hexagonal [86,87]. Como se mencionó anteriormente, el desplazamiento de las posiciones 2θ a valores más altos con respecto al patrón estándar de CdS es evidencia de una compresión, esto sugiere que los parámetros de red de la celda unitaria mostrarían una disminución, en acuerdo con lo reportado. Los valores del parámetro de red c_{002} son menores al del CdS estándar ($c_0 = 0,6719$ nm).

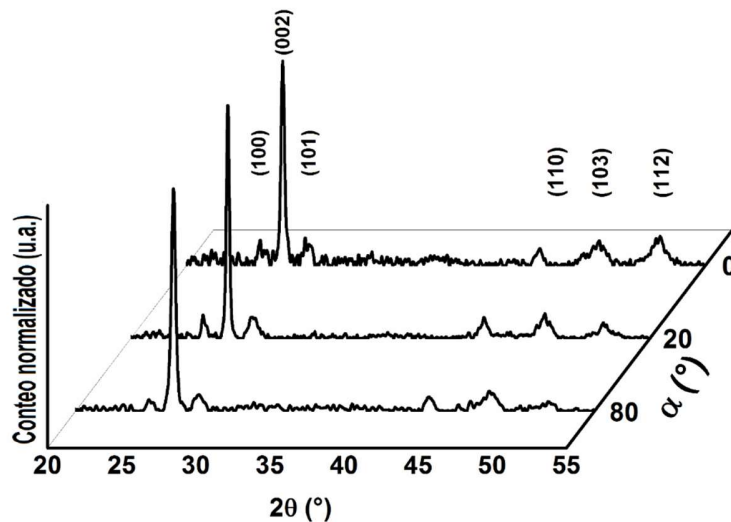


Figura 3.3. Patrón normalizado XRD para películas delgadas de CdS crecidas con diferentes ángulos de flujo de depósito incidente ($\alpha = 20^\circ$, 40° y 80°).

TABLA 3.1 Parámetros estructurales calculados para las muestras de CdS con diferentes ángulos de flujo de depósito.

α (grado)	$2\theta_{002}$ (grado)	β_{002} (radianes) $\times 10^{-3}$	C_{002} (nm)	ε (%)	D_{XRD} (nm)
0	26.54	4.6	0.6711	-0.119	~31
20	26.57	4.1	0.6705	-0.208	~35
80	26.63	5.7	0.6691	-1.61	~25

El parámetro c_{002} disminuye para ángulos de flujo de depósito incidente más altos, esta correlación entre los parámetros mencionados anteriormente se ilustra en la Figura 3.4. La reducción de los valores de c_{002} indica que hay una contracción en el eje c para la celda unitaria de CdS con respecto al valor estándar. Además, la deformación ε a lo largo del eje c se calculó usando la expresión $\varepsilon = (c-c_0)/c_0 \times 100\%$ [88]. Los valores absolutos de la deformación del eje c aumentan a medida que α aumenta, y se muestra en la Tabla 3.1. Los valores negativos de ε confirman la contracción en el eje c . Esto sugiere que un ángulo de flujo de depósito incidente alto conduce a un efecto de compresión de la red a lo largo de la dirección del eje c .

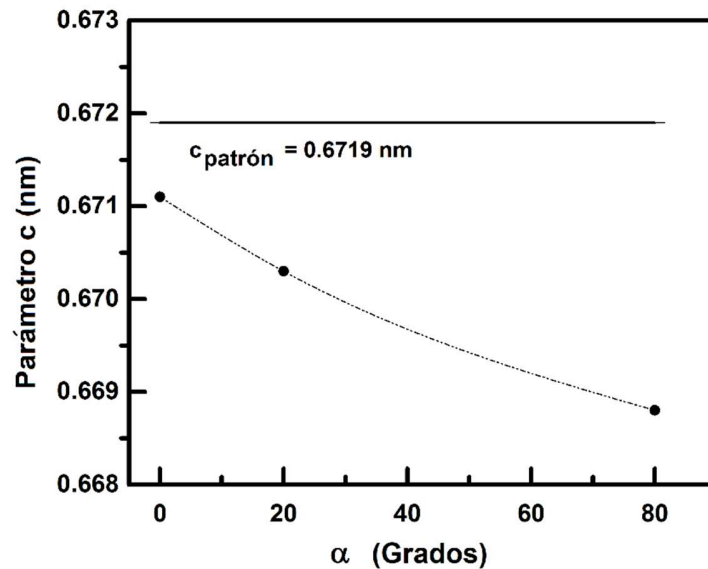


Figura 3.4. Parámetro de red c_{002} versus inclinación del ángulo del sustrato.

Con el fin de encontrar la relación ω/Ω óptima se calculó la figura de mérito del peso solar óptico de la transmitancia (SWT) para las películas de CdS depositadas con diferentes velocidades de rotación del sustrato (ω). La Fig. 3.5 muestra el SWT como una función ω , para diferentes muestras todas con crecimiento de $\alpha = 80^\circ$ y con 1.0 min de tiempo de depósito. En base a las imágenes

SEM, se seleccionó este valor de α ya que permite observar con mayor claridad depósitos nanocolumnares sobre el sustrato. La fórmula SWT está dada por [89]:

$$SWT = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} T(\lambda)S(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda)d\lambda} \quad (3.3)$$

Donde $S(\lambda)$ es el espectro de radiación solar AM 1.5, $T(\lambda)$ es la transmitancia óptica, y el numerador de la ecuación (3.3) representa el flujo-pesado fotónico solar de la transmitancia para la muestra. El SWT es la relación de los fotones utilizables que se transmiten a través de la muestra a partir de los fotones totales disponibles y puede estimarse a través de la normalización de los espectros de transmitancia integrando el espectro del flujo fotónico solar en el rango de longitud de onda de 400-900 nm. De la Fig. 3.5 se ve que SWT alcanza un máximo de $\sim 92\%$ a $\omega = 55$ rpm, y para un valor mayor de ω disminuye a $\sim 71\%$. De acuerdo con los cálculos de SWT, se seleccionó una relación de $\omega/\Omega = 55/20$ como el valor óptimo.

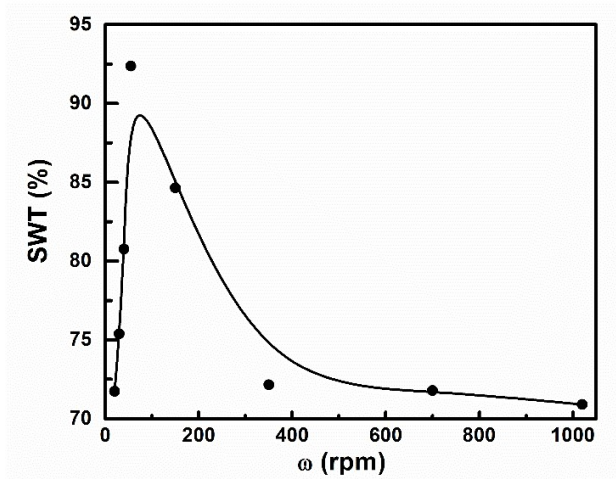


Figura 3.5 Medidas del peso solar óptico de la transmitancia (SWT) para las películas de CdS como función de la velocidad de rotación del sustrato depositado a un ángulo de $\alpha = 80^\circ$.

La Figura 3.6 muestra el espectro de transmitancia óptica de muestras depositadas con $\alpha = 0^\circ$, 20° y 80° y un tiempo de depósito de 1 min. Se observó un valor de transmitancia de $\sim 95\%$ para la muestra con $\alpha = 80^\circ$. El aumento en el valor de transmitancia se debe al cambio en el espesor, ya que un mayor ángulo de inclinación conduce a una razón de depósito más pequeña [96], dando como resultado muestras más delgadas, que a su vez producirán valores de transmitancia más altos. Como se puede ver, la transmitancia para la película depositada a $\alpha = 80^\circ$ en la longitud de onda

de 400 nm es inferior al 80%, mientras que está por debajo del 40% para las muestras con $\alpha = 0^\circ$ y 20° .

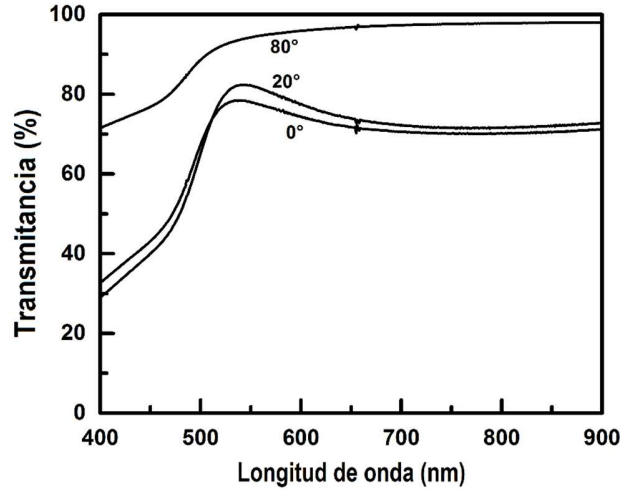


Figura 3.6 Espectro de transmitancia para las películas delgadas de CdS con diferentes ángulos de depósito.

La energía de banda prohibida (E_g) fue calculada usando la relación de Tauc $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ [97], para transiciones directas. El cálculo se realizó mediante una prolongación lineal de la región de borde de transición hasta donde se intercepta con el eje de la energía, como se observa en la Figura 3.7, los valores de E_g obtenidos están entre ~ 2.43 eV y ~ 2.45 eV, lo cual concuerda muy bien con reportes anteriores para el CdS [69].

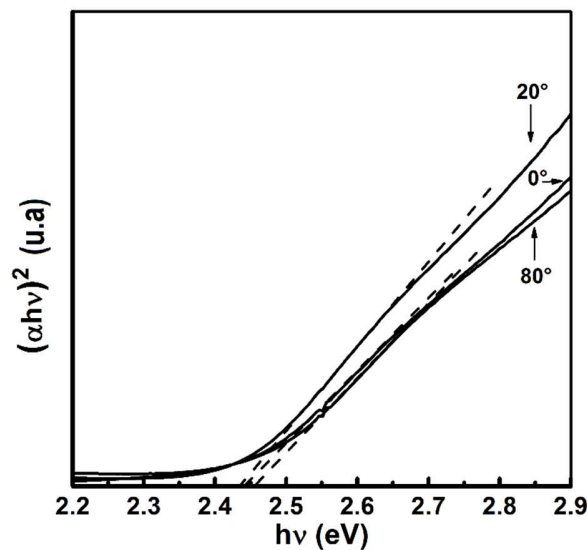


Figura 3.7 Representación de Tauc para los crecimientos de las películas delgadas de CdS con $\alpha = 0^\circ$, 20° y 80° .

Se calculó además, el índice de refracción (n) a partir de la ecuación [92]:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \quad (3.4)$$

Donde R es la reflectancia de la luz incidente normal, k es el coeficiente de extinción definido como $k = \alpha\lambda/4\pi$, donde α es el coeficiente de absorción y λ la longitud de onda. En la región debajo de la energía de banda prohibida, la absorción A tiende a 0. Entonces la expresión $T + R + A = 1$ puede reducirse a $R = 1 - T$ donde es posible estimar la luz reflejada. El índice de refracción calculado en diferentes ángulos del flujo de depósito incidente se muestra en la Figura 3.8, en la que se observa una disminución de n a medida que aumenta α . Para $\alpha = 80^\circ$ el índice de refracción obtenido fue de ~ 1.6 a una longitud de onda cercana a 550 nm, para $\alpha = 0^\circ$ y 20° fue de ~ 2.4 , que es muy cercano al valor del índice de refracción que se requiere, para una película delgada que se desee utilizar como una capa antirreflectante entre ITO y CdTe según la ley $(n_{\text{ITO}} n_{\text{CdTe}})^{1/2}$ [93] donde n_{ITO} y n_{CdTe} son los índices de refracción de las capas de ITO y CdTe, respectivamente.

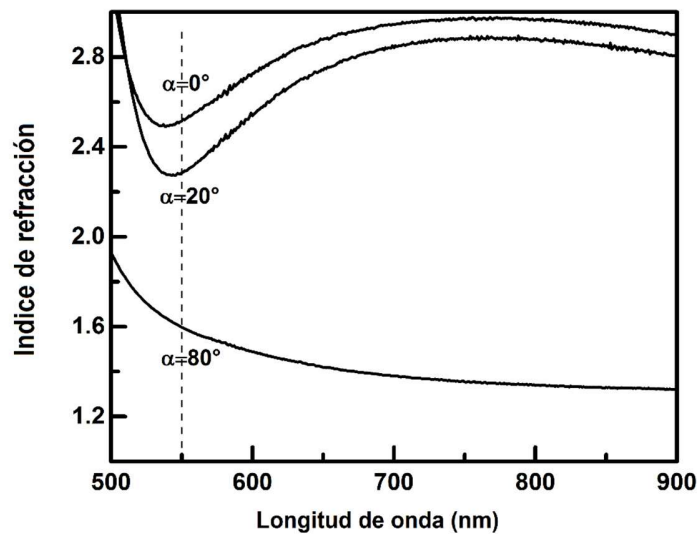


Figura 3.8 Índice de refracción contra longitud de onda estimado para las películas delgadas de CdS depositadas a diferentes valores de α para el rango de longitud de onda de 500-900 nm.

Capítulo 4 Nanoestructuración de películas de óxido de zinc dopado con aluminio

Este capítulo describe los resultados obtenidos del crecimiento de películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) dopado con aluminio (AZO), inicialmente sobre dos tipos de sustratos: vidrio corning 2947 y triacetato de celulosa (CTA, por sus siglas en inglés), este último utilizado normalmente como acetatos para impresión. Mediante la técnica de depósito por erosión catódica de radio frecuencia por magnetrón no reactivo. Se detalla el crecimiento de películas delgadas de AZO sustratos de vidrio con estructuras columnares inclinadas y verticales, utilizando la técnica de GLAD. Se realizaron análisis estructural, morfológico y óptico sobre las muestras.

Entre los múltiples óxidos conductores transparentes (TCO's), el AZO es uno de los más conocidos y empleados debido a sus múltiples ventajas. Los TCO han sido utilizados en múltiples aplicaciones tecnológicas debido a su baja resistividad y su alto valor de transmitancia en el visible. Algunos de los dispositivos donde se utilizan son: pantallas de cristal líquido (LCD), diodos orgánicos de emisión de luz (OLED) [94], celdas solares, pantallas planas, sensores ópticos, pantallas táctiles y muchos otros [95-98]. En especial el AZO es muy conocido por poseer buena conductividad eléctrica y altos valores de transmitancia lo cual lo hace un gran candidato para reemplazar a otros TCO's convencionales [99]. El caso del óxido de indio dopado con estaño (ITO), muy utilizado debido a sus buenas características de alta transmitancia y baja resistividad [9] debido a su toxicidad y alto costo hace necesario buscar materiales alternativos para reemplazarlo [99]. Así el AZO ha despertado gran interés por sus ventajas como, su abundancia, disponibilidad, aplicaciones a gran escala, bajos costos y su estabilidad térmica y química [9]. Tradicionalmente las películas delgadas de AZO son depositadas sobre sustratos de vidrio los cuales son pesados, frágiles y muy rígidos, haciendo más difícil su uso en dispositivos tecnológicos modernos como tarjetas inteligentes, mapas electrónicos, pantallas planas, entre otros, donde se requiere flexibilidad y ligereza en los materiales que los componen [100]. Sin embargo, los sustratos flexibles tiene algunas desventajas debido a sus propiedades físicas, ya que podrían sufrir daños severos en depósitos a altas temperaturas porque presentan baja resistencia térmica y mecánica en comparación con sustratos metálicos o de vidrio, y considerando que el crecimiento a bajas temperaturas de sustrato no favorece la obtención de buenas propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de AZO el depósito de este material sobre sustratos flexibles puede llegar a

ser un proceso difícil [101]. Por lo tanto, es necesario encontrar las condiciones que permitan el depósito exitoso de películas delgadas de TCO sobre sustratos flexibles con el fin de desarrollar dispositivos tecnológicos basados en los materiales antes mencionados. En la literatura y artículos relacionados hay pocos trabajos que hayan logrado el depósito adecuado de estas películas delgadas sobre sustratos flexibles [102,103].

Hay varias técnicas que se utilizan para el depósito de películas delgadas de AZO, como evaporación térmica [104], ablación laser (PLD) [105], depósito de vapor químico (CVD) [106], sol-gel [107], erosión catódica [108,109], Spray pirólisis [110], entre otras. Sin embargo, para obtener películas delgadas de AZO con valores de baja resistividad eléctrica mediante las técnicas mencionadas, se requiere una temperatura de sustrato de media a alta. Por otro lado, la fabricación de celdas solares sobre algunos sustratos requiere bajas temperaturas de depósito, especialmente en la tecnología de celdas de películas delgadas en sustratos flexibles [111]. Teniendo en cuenta todas las razones mencionadas, la erosión catódica de magnetrón por radiofrecuencia (RF) es utilizada ampliamente debido a las muchas ventajas que presenta, es decir, la posibilidad de depositar películas delgadas a bajas temperaturas de sustrato incluso cerca de la temperatura ambiente (RT), con buena adhesión, de altas tasas de depósito y buen control estequiométrico [112,113]. Por lo tanto, el propósito de este capítulo es investigar las propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas, químicas y ópticas de películas de AZO depositadas sobre triacetato de celulosa y sustratos de vidrio mediante sputtering rf. Posteriormente se realizará el crecimiento y nanoestructuración de películas delgadas de AZO sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de GLAD.

Las películas delgadas crecidas con estructuras columnares son una clase reciente de materiales ópticos que tienen una morfología columnar diseñada para ser aplicable en la tecnología a nanoescala. Estas películas presentan ventajas muy atractivas para aplicaciones prácticas, como electrodos transparentes, pantallas, celdas solares y otros dispositivos [114,115]. En los últimos años, el interés en estructuras columnares basadas en semiconductores de ZnO para optoelectrónica ha aumentado la aplicación en la región UV de longitud de onda [116] debido a su alta energía de enlace de excitón de 60 meV y energía de banda prohibida de 3.37 eV a temperatura ambiente (RT). Las nanoestructuras de ZnO como nanohilos o nanocables, superficies nanotexturadas y cristalinidad nanocolumnar han despertado un gran interés en los dispositivos de diseño avanzado de manejo de fotones, y aplicaciones de sensores y detectores UV, debido a su alta relación

superficie/volumen, como también en el campo de la nanotecnología como láser, diodos emisores de luz, nanoresonadores, cantiliver y dispositivos de emisión de campo [117,118]. Los electrodos transparentes también son un componente importante en las nuevas celdas solares orgánicas e híbridas. Sus propiedades como la conductividad eléctrica y la transparencia óptica deben combinarse con otras funcionalidades, tales como una gran área de superficie, un manejo efectivo de la luz, dirección preferencial de transporte de carga, flexibilidad mecánica y compatibilidad con sustratos poliméricos. En particular en las películas delgadas de un óxido conductor transparente (TCO) basadas en ZnO, la estructura morfológica como su nanoestructura, espesor, tamaño de grano, textura, geometría de superficie, aglomeración y porosidad tienen una influencia significativa en las principales características de la nueva generación de celdas solares, detectores y sensores bioquímicos [114].

El ajuste de arreglos nanocolumnares alineados de AZO pueden ser de interés como electrodos transparentes en celdas solares para mejorar su rendimiento, en este capítulo se estudiaron muestras seleccionadas de arreglos de nanoestructuras alineadas de AZO bajo la utilización de diferentes parámetros de crecimiento tipo GLAD, sobre sustratos de vidrio. Con un enfoque principal en el efecto de la morfología nanocolumnar en sus características ópticas y estructurales, lo que demuestra que usando variaciones de morfología nanocolumnar, es posible obtener y controlar cambios significativos en las propiedades físicas de las películas delgadas AZO.

4.1 El óxido de zinc (ZnO)

El principal componente del AZO es el óxido de zinc (ZnO), un compuesto inorgánico de color blanco que se encuentra en su estado natural como zincita. El ZnO es un material semiconductor de la familia II-VI, debido a la posición en la Tabla Periódica.

Al considerar las propiedades químicas de los elementos que componen al ZnO se tiene al oxígeno que posee un número de oxidación O^{-2} y al zinc que posee un número de oxidación Zn^{+2} . Los signos (-) y (+) representan la ganancia o pérdida de electrones que cede o adquiere un átomo en una reacción química con los otros átomos al intentar obtener cierta estabilidad química, por lo que la fórmula química del ZnO implica que por cada átomo de zinc hay un átomo de oxígeno [119].

El ZnO cristaliza en tres diferentes fases: wurzita hexagonal, zincblenda cúbica, y en roca salina (rocksalt) como se observa en la Figura 4.1.

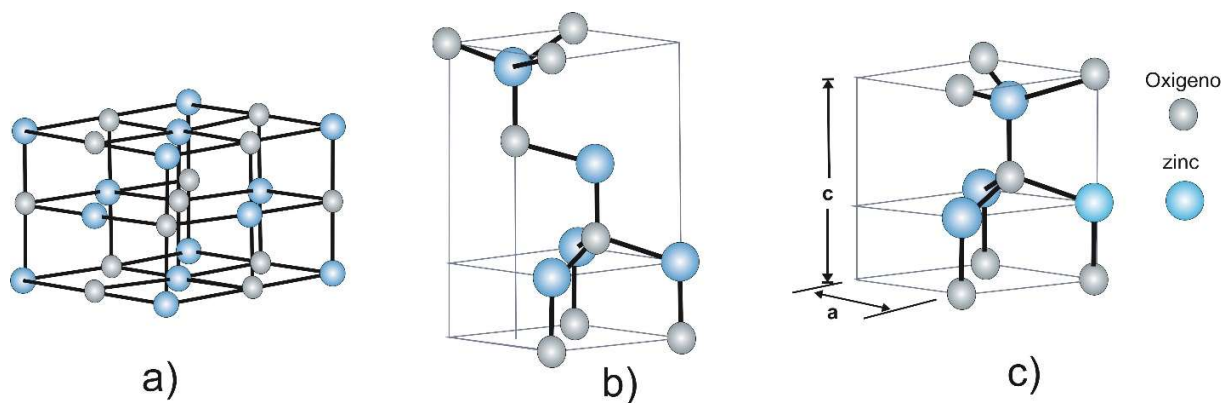


Figura 4.1 Estructuras cristalinas del ZnO: (a) Rocsalt, (b) Zincblenda, (c) Hexagonal wurtzita

El ZnO en fase zincblenda sólo es estable cuando su crecimiento se produce sobre sustratos con estructuras cúbicas. En su fase de roca salina se comporta como una fase metaestable que se forma a presiones del orden de 10 GPa. Por lo que su fase hexagonal tipo wurzita es la más estable y común en la naturaleza [120]. La red cristalina tipo wurzita tiene la característica de presentar un número de coordinación de 4, es decir que cada átomo que compone a la red tiene 4 átomos vecinos, en las regiones más cercanas, como se puede apreciar en la Figura 4.1.c. Al ser una estructura cristalina hexagonal la distancia en sus celdas unitarias o parámetros de red, a y b serán iguales, y los parámetros de red tiene los valores de $a = b = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.5207 \text{ nm}$ [33].

No obstante, los dispositivos basados en ZnO tienen la desventaja de la falta de una conducción tipo- p de buena calidad y reproducible [120]. En la Tabla 4.1 se especifican algunas otras propiedades del ZnO.

El óxido de zinc (ZnO), es un material no-tóxico, abundante y de bajo costo, además de ser un semiconductor con energía de banda prohibida de 3.37 eV a temperatura ambiente y transparente tanto en la región del visible como en la región cercana al ultravioleta-visible (UV-Vis) [121]. Cuando se le incorporan impurezas con elementos del grupo III de la Tabla Periódica (B, Al, In y Ga), el ZnO se convierte en un material del tipo-n con mejoras en sus propiedades eléctricas y ópticas, debido al aumento en la concentración de portadores y de la movilidad [17]. También el tamaño iónico del Al^{3+} al ser más pequeño que el Zn^{2+} (0.57 Å y 0.72 Å, respectivamente) reduce la tensión inducida en la red cristalina debida al dopaje [122].

Tabla 4.1 Propiedades físicas del óxido de zinc.

Parámetro	Símbolo (unidades)	Valor para el ZnO
Mineral		Zincita
Red cristalina		Hexagonal
Estructura		Wurtzita
Calor específico	C_P (J / mol · K)	41
Parámetros de red	a , c (nm)	0.325, 0.5207
Densidad	ρ (g/cm ³)	5.67
Punto de fusión	T_f (°C)	1975
Banda prohibida (300 K)	E_g (eV)	3.37
Conductividad térmica	λ (W / m · K)	0.6
Índice de refracción	n	2.029

La investigación sobre TCO's depósito sobre sustratos flexibles poliméricos está motivada por la necesidad creciente de aplicaciones sobre soportes ligeros flexibles, baratos y de bajo peso. Recientemente se han depositado películas de AZO sobre sustratos poliméricos, que han generado gran atención en dispositivos electro-ópticos flexibles, además el hacer este tipo de crecimientos en sustratos flexibles tiene mucho más aplicaciones comparadas a los depositados en vidrio debido a sus buenas propiedades ópticas, volumen pequeño, un peso menor a sustratos rígidos, bajo costo y flexibilidad [123].

Casi en todos los dispositivos tecnológicos en los que se utilice un TCO's, se requieren de dos características importantes: poseer una buena transparencia óptica y alta conductividad eléctrica. En la mayoría de los casos ambos parámetros deben ser alto, pero generalmente su interrelación normalmente no permite obtener simultáneamente grandes valores de estas dos propiedades [124]. En las celdas solares, los TCO's se usan como contacto frontal antes del depósito de la capa de la ventana, y deben tener una característica eléctrica y óptica específica que mejore la transmisión de la luz solar en la película absorbente del material. Con el fin de cuantificar con precisión la calidad de ambos parámetros al mismo tiempo, es requerida una figura de mérito. Una de estas figuras de

mérito que se ajusta bien a lo requerido, es la medición del peso solar de la transmisión (SWT) que ha demostrado funcionar bien para una comparación fina de películas conductoras transparentes en celdas solares [89].

4.2 Sistema experimental

Los primeros crecimientos de películas de AZO se realizaron sobre vidrio Corning 2947 y triacetato de celulosa (acetatos de impresión), mediante la técnica de erosión catódica, que se aprecia en la Figura 4.2 (a), utilizando un blanco de 3 pulgadas de diámetro de ZnO: Al con 2 wt% con pureza de 99.999% (Cathay Advance Materials Limited, China). Ambos sustratos se limpian mediante un baño ultrasónico; el sustrato de vidrio se limpia utilizando ácido acético (CH_3COOH), agua destilada, acetona y alcohol isopropílico; el sustrato de acetato se sonica con etanol, ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) para evitar su degradación. La distancia del blanco al sustrato fue de 60 mm y la presión base fue de 6.66×10^{-3} Pa. El depósito se efectuó bajo una potencia de RF de 80 W a temperatura ambiente durante un intervalo de tiempo de 30 min con una presión de Ar de 1.33 Pa. En una siguiente parte, se realizaron crecimientos nanoestructurados de AZO, unicamente sobre sustratos de vidrio, manteniendo las mismas condiciones anteriores y solamente adicionando cambios en la inclinación (α) y rotación (ω) del sustrato, con respecto al eje vertical y el eje acimutal del motor, respectivamente, como se observa en la Figura 4.2. (b).

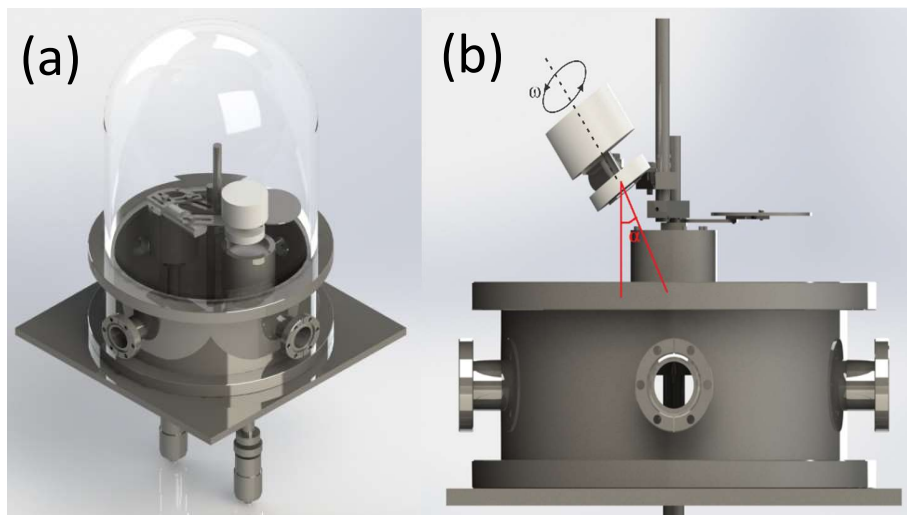


Figura 4.2 Esquema representativo del equipo de RF Sputtering en: (a) modo normal y (b) modo con inclinación y rotación de sustrato.

Los crecimientos se realizaron por un periodo de tiempo de 30 min y con ángulos de inclinación del substrato $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ y 80° todos ellos con una velocidad de rotación $\omega = 0$. Además, a partir de los resultados obtenidos se hicieron crecimientos con un ángulo de inclinación fijo de $\alpha = 80^\circ$, variando la velocidad de rotación del substrato con valores $\omega = 0.6, 1.2, \text{ y } 10$ rpm.

4.3 Resultados y discusiones

Se obtuvieron películas delgadas de óxido de zinc sobre sustratos de vidrio y CTA con valores de espesor de ~ 450 nm que son cercanos a los utilizados en múltiples aplicaciones fotoeléctricas, tales como celdas solares y electrodos transparentes [125,126].

La Figura 4.3 muestra imágenes superficiales de SEM para películas de AZO con 40 minutos de depósito sobre sustratos de vidrio y CTA, con espesores de ~ 448 nm y ~ 464 nm respectivamente. De acuerdo con las Figuras 4.3 a) y 4.3 b), se puede ver que los granos en ambas películas están densamente compactados, y mediante la determinación de la medida promedio de los granos (no incluida) éstos tienen tamaños promedio de ~ 35 nm, con buena uniformidad en toda la superficie y sin la presencia de fracturas o defectos.

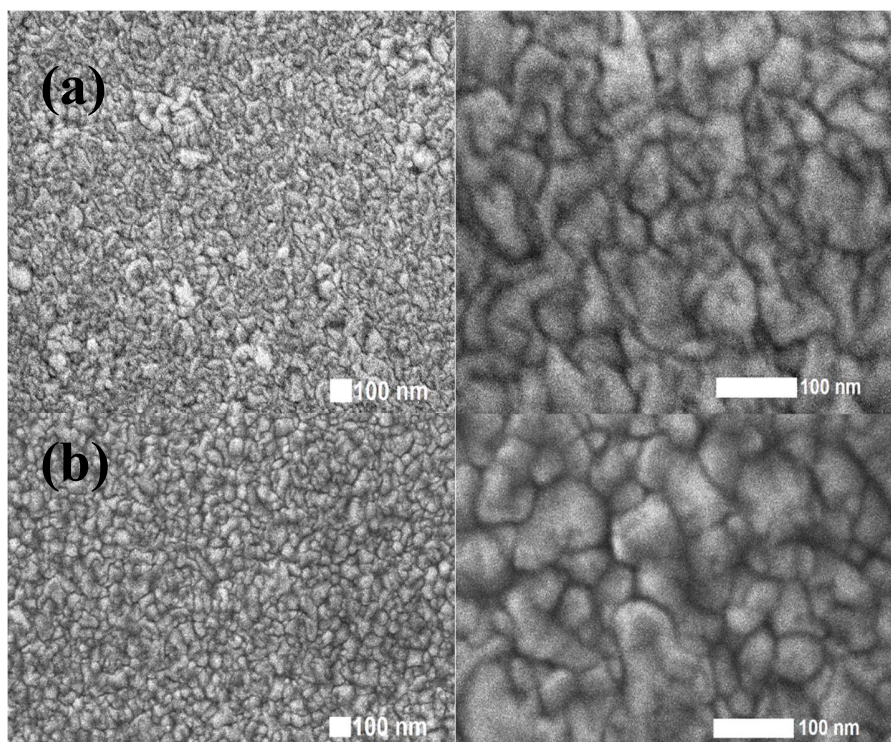


Fig. 4.3 Imágenes SEM para las películas de AZO con 40 min de depósito sobre sustratos de (a) vidrio y (b) CTA.

La morfología superficial también se estudió utilizando AFM como se observa en la Figura 4.4, la cual muestra imágenes 3D de AFM de las películas delgadas AZO obtenidas en un área de $1 \mu\text{m}^2$ para ambos tipos de sustratos. Como puede verse, las películas que crecen sobre sustratos de vidrio tienen granos con formas irregulares y algunas terminan en puntas, mientras que las muestras crecidas en CTA tienen granos más uniformes. Para calcular la rugosidad media cuadrática (RMS) de las películas de AZO utilizamos el software WSXM 5.0 [127], obteniendo valores de ~ 25 y ~ 28 nm para los sustratos de vidrio y CTA, respectivamente. Los valores de rugosidad están próximos entre sí, aunque al realizar medidas de rugosidad directamente del sustrato de CTA no era posible medirlas por el alto nivel de rugosidad, por lo que se podría sugerir que con esos valores de espesor en ambos sustratos son suficientes.

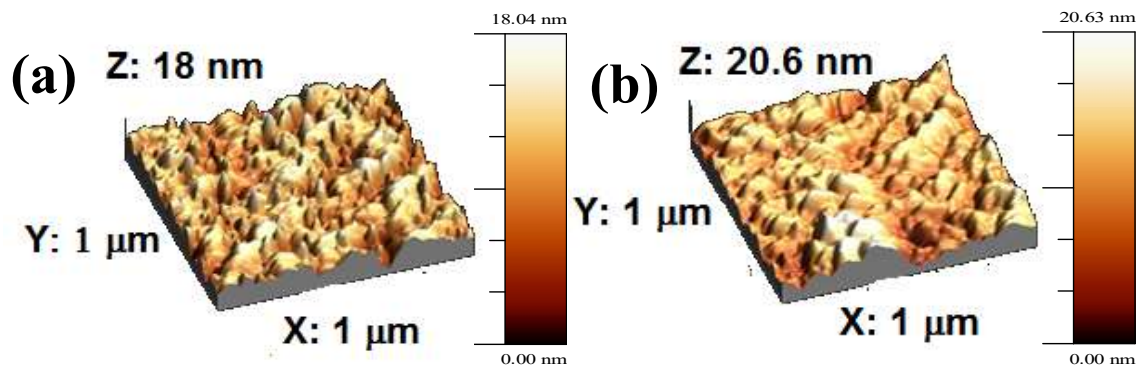


Fig. 4.4 Imágenes AFM de las películas de AZO sobre (a) vidrio y (b) CTA.

Sin embargo, debido a la flexibilidad de los sustratos de CTA no fue posible utilizar el perfilómetro para la obtención del espesor, por lo que fue necesario utilizar el método de la envolvente de Swanepoel [128]. El método de la envolvente de Swanepoel permite el cálculo del índice de refracción (n) de películas casi transparentes, así como una aproximación a la medida de su espesor. Los valores de máxima transmitancia (T_{max}) y mínima transmitancia (T_{min}) se obtienen del espectro óptico de la transmitancia (Fig. 4.7). El índice de refracción puede ser calculado mediante la siguiente relación [129]:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}} \quad (4.1)$$

Donde

$$N = \frac{n_s^2 + 1}{2} + 2n_s \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} T_{min}} \quad (4.2)$$

n_s es el índice de refracción del sustrato (en este caso $n_s = 1.51$ y 1.48 para los sustratos de vidrio y CTA, respectivamente). Usando la ecuaciones (4.1) y (4.2), el espesor de la muestra (t) puede ser calculado mediante:

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (4.3)$$

Donde n_1 y n_2 son los índices de refracción correspondiente a las longitudes de onda λ_1 y λ_2 respectivamente, los cuales corresponden a los dos máximos consecutivos o a los dos mínimos consecutivos del espectro de transmitancia de cada película [130]. Para las muestras con tiempos de crecimiento de 40 mins sobre vidrio y CTA se obtienen espesores de ~ 448 nm y ~ 464 nm, respectivamente

La Figura 4.5 muestra los espectros XRD para las películas delgadas de AZO depositadas sobre vidrio y CTA, (Fig.4.5 a y b) respectivamente. Los picos de difracción observados para todas las muestras se pueden relacionar con la estructura tipo wurtzita de ZnO de los datos estándar (JCPDS, 36-1451) [131] y con orientación preferencial (002), con el eje c orientado normal a la superficie del sustrato [84]; todos los picos se desplazan hacia la izquierda en su posición máxima de 2θ con respecto al valor estándar de 34.467° [131], que está representado por una línea punteada en la Figura 4.5, esto es evidencia de una tensión [84] o deformación expansiva en la red cristalina en la dirección del eje c. También se observan picos de menor intensidad en la orientación (103). Para la película crecida en el sustrato CTA aparecen pequeños picos en la región 2θ de 45 a 50° , esos picos corresponden al sustrato CTA como se observa en la Figura 4,5 c.

Para determinar el tamaño del cristalito de las películas delgadas de AZO consideramos nuevamente la fórmula de Scherrer, ecuación (3.2.) Los parámetros de red se calcularon utilizando la siguiente ecuación [132]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.5)$$

Donde h , k y l son los índices de Miller, a y c son los parámetros de red, y d es la distancia interplanar, la cual es determinada utilizando la ley de Bragg [133]:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.6)$$

Además, se calculó la deformación ε a lo largo del eje c utilizando la ecuación:

$$\varepsilon = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100\% \quad (4.7)$$

Donde c_0 (0.52069 nm) es el parámetro de red sin tensión para el ZnO. Valores positivos de deformación corresponden a tensión y valores negativos a compresión [88].

Los parámetros obtenidos para los parámetros de red, tamaño de cristalito y volumen de celda unitaria, están resumidos en la Tabla 4.2

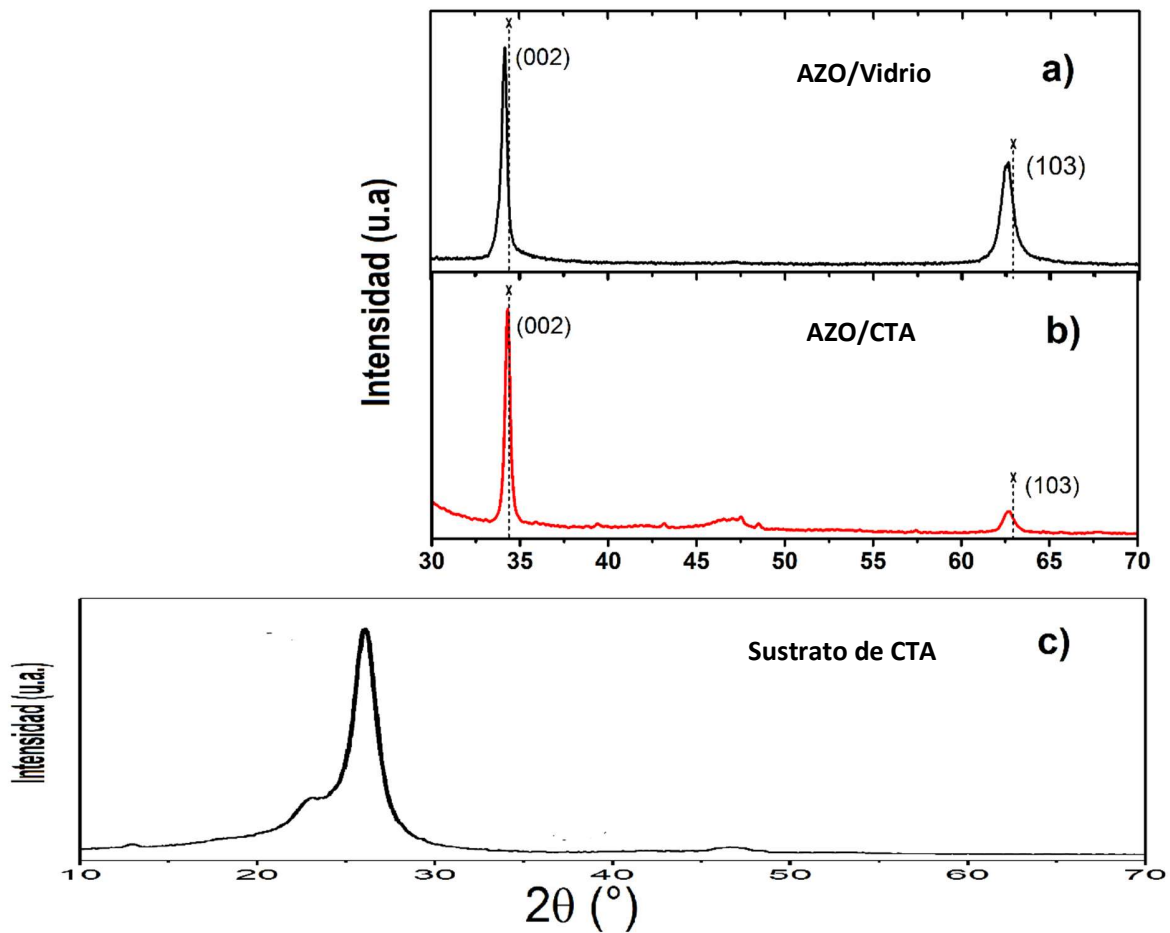


Fig. 4.5 Patrones de XRD de películas delgadas de AZO preparadas sobre sustratos de (a) vidrio, (b) CTA y (c) sustrato de CTA.

Tabla 4.2 Características estructurales de las películas de AZO sobre sustratos de vidrio y CTA.

Tipo de muestra	Parámetro de red a (Å)	Parámetro de red b (Å)	Volumen (Å ³)	Deformación sobre el eje c ϵ (%)	Tamaño de cristalito (nm)
Valor estándar ZnO	3.2495	5.2069	47.625	0	0
Vidrio	3.2504	5.2401	47.947	0.638	~24
CTA	3.2483	5.2253	47.748	0.353	~23

Los tamaños de cristalito calculados para ambos tipos de muestras fueron menores de 30 nm y muy cercanos entre sí. Comparando los parámetros de red en ambos casos con los valores estándar para el ZnO, se observa que las películas depositadas sobre un sustrato de vidrio tienen valores mayores para los parámetros de red, mientras que para las películas depositadas sobre CTA los valores son ligeramente menores al estándar. La deformación (ϵ) a lo largo del eje c también se calculó en ambos casos, obteniéndose resultados de 0.638% and 0.353%, para vidrio y CTA, respectivamente, indicando una mayor relajación en la red para la muestra crecida sobre el CTA, que está de acuerdo con el desplazamiento del pico de difracción (002) mencionado anteriormente.

La estequiometría y el estado químico de cada elemento presente en las películas delgadas de AZO sobre ambos sustratos se caracterizaron mediante un análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). La Figura 4.6 presenta los espectros de XPS obtenidos para ambos tipos de muestras. El pico C1s (284,6 eV) se empleó como referencia para calibrar las energías de enlace de todos los elementos examinados. Se observan los picos típicos de ZnO [134], además las líneas de fotoelectrones y Auger en la escala de energía de enlace, identificaron cada elemento constituyente, por lo que todos los picos en el espectro XPS revelan la presencia de los elementos C, O, Zn y Al; no se observaron otros picos correspondientes a elementos adicionales. Las concentraciones atómicas (% at) obtenidas de O, Zn, C y Al para las muestras depositadas sobre los sustratos de vidrio fueron 45.51, 45.59, 7.07 y 1.93 %, respectivamente; y para las muestras depositadas en los sustratos CTA, las concentraciones en % para los mismos elementos en el mismo orden fueron 46.51, 49.65, 2.28 y 1.57 % respectivamente.

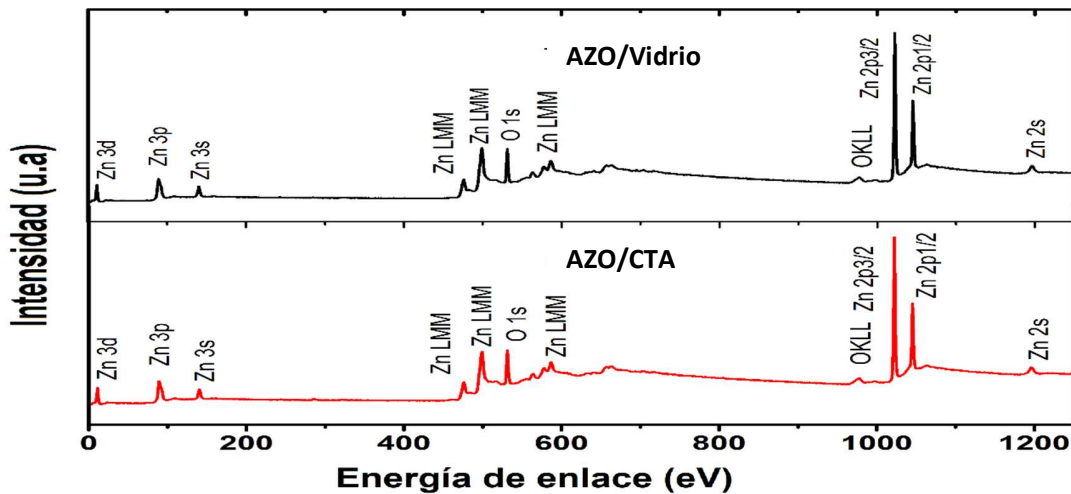


Figura 4.6 Espectro XPS para las películas de AZO sobre sustratos de (a) vidrio y (b) CTA respectivamente.

El peso solar de la transmitancia (SWT), es la relación de los fotones transmitidos y el total de fotones utilizables. Se puede estimar mediante la normalización de los espectros de transmitancia con el espectro solar de flujo de fotones integrado en un rango de longitud de onda de 350-900 nm (donde se aprovecha el rango de onda de luz visible y parte del infrarrojo cercano), como se explicó anteriormente y cuya formulación corresponde a la ecuación (3.3) en este caso $\lambda_1 = 350$ nm y $\lambda_2 = 900$. Así de las películas delgadas de AZO sobre sustratos de vidrio y CTA (Figura 4.7) se realizó una estimación del SWT, obteniendo valores de 82.2% y 78.8% para vidrio y CTA respectivamente; que representa una diferencia de $\sim 3.4\%$. Esto sugiere que hay una ligera disminución en la calidad óptica cuando se deposita una película delgada de AZO sobre un sustrato CTA.

La Figura 4.7 muestra los espectros de transmitancia de las películas delgadas AZO depositadas sobre vidrio y CTA, donde se observa que los espectros de transmitancia para las películas sobre CTA tienen valores de transmitancia más pequeños en el rango de longitud de onda de 350 a 600 nm, siendo $\sim 73\%$ para las muestras de CTA y 88% para la muestra de vidrio. Los valores de energía de banda prohibida se calcularon usando las ecuaciones de Tauc, considerando al AZO como un semiconductor tipo n con transición directa. Los valores de banda prohibida fueron ~ 3.48 y ~ 3.51 eV para las muestras sobre sustratos de vidrio y CTA, respectivamente. Los valores de banda prohibida obtenidos presentaron un aumento con respecto al estándar ZnO, que está en el rango de 3.37 eV [98]. El aumento del valor de E_g de las películas de AZO comparado con el AZO en bulto, puede ser atribuido al efecto Moss- Burstein [135], en el cual existe una correlación

negativa entre la densidad de portadores y la posición del borde de absorción del IR, y una correlación positiva entre la densidad de portadores y el borde de absorción UV, donde la energía de banda prohibida aumenta con una mayor densidad de portadores.

Las propiedades eléctricas del AZO depositado en ambos sustratos se resumen en la Tabla 4.3. Como se puede observar, los valores de resistividad eléctrica para ambos tipos de películas delgadas de AZO estuvieron en el rango de $\sim 10^{-3}$ - $10^{-2} \Omega \text{ cm}$, con movilidad ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) y las concentraciones de portadores también dentro del rango característico de los TCO basados en AZO [136]. Los coeficientes Hall obtenidos fueron negativos, lo que indica la naturaleza de tipo n de las películas. Consideramos que el comportamiento eléctrico de las películas delgadas obtenidas de AZO se puede atribuir a la dispersión de portadores por las fronteras de grano [102].

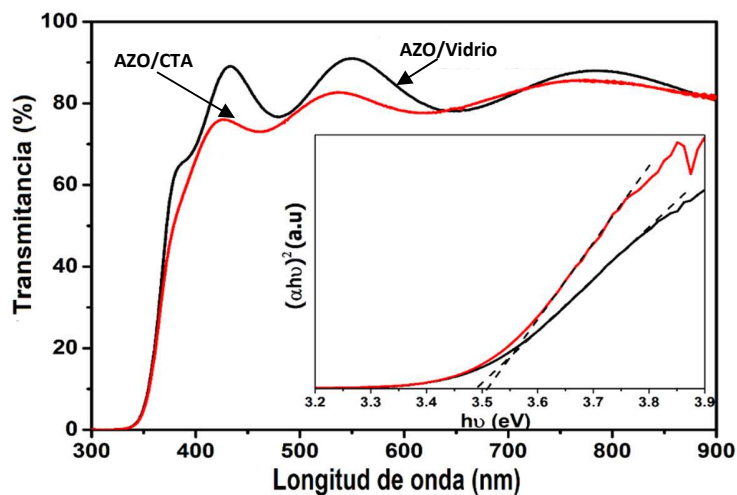


Figura 4.7 Transmittancia de las películas delgadas depositadas sobre sustratos de vidrio y CTA. El inset es la gráfica $(\alpha h \nu)^2$ vs. $h \nu$ utilizada para determinar E_g .

Tabla 4.3. Características eléctricas de AZO crecido sobre vidrio y CTA.

Tipo de muestra	Resistividad eléctrica ($\Omega \text{ cm}$)	Mobilidad ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Concentración de portadores (cm^{-3})	Coefficiente Hall
AZO/Vidrio	8.52×10^{-3}	4.19	1.75×10^{20}	-3.57×10^{-2}
AZO/CTA	1.47×10^{-2}	3.06	1.39×10^{20}	-4.50×10^{-2}

A la izquierda de la Figura 4.8 se pueden observar las imágenes SEM de las películas de AZO nanoestructuradas, crecidas con diferentes ángulos de depósito $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ y 80° con $\omega = 0$ rpm, sobre sustratos de vidrio, que serán las muestras S1, S2, S3 y S4, respectivamente. En el lado derecho de la Figura 4.8 están las imágenes SEM para los crecimientos con diferentes velocidades angulares $\omega = 0, 0.6, 1.2$ y 10 rpm con un ángulo de depósito fijo $\alpha = 80^\circ$ que serán las muestras S4, S5, S6 y S7, respectivamente.

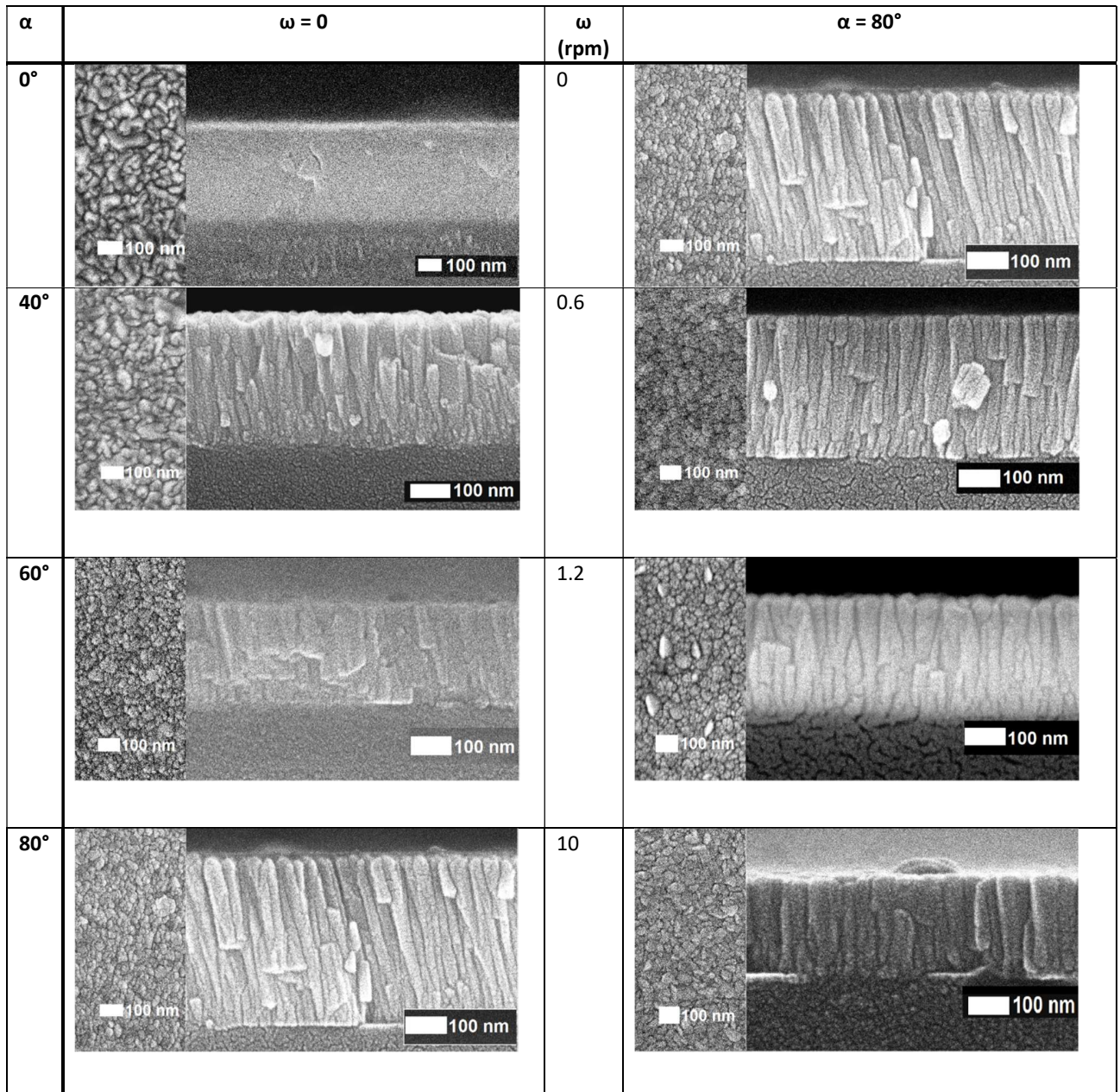


Figura 4.8 Imágenes SEM de las películas delgadas de AZO nanoestructuradas con variación de α y ω , sobre sustratos de vidrio.

Para la muestra S1 ($\alpha = 0^\circ$ y $\omega = 0$ rpm) se observa una película compacta, uniforme y sin estructuras columnares aparentes, pero para la muestra S2 ($\alpha = 40^\circ$ y $\omega = 0$ rpm) que tiene variación en el ángulo de depósito se aprecia la formación de estructuras columnares levemente inclinadas. Para ángulos mayores de inclinación, se hace mucho más apreciable la inclinación de las nanocolumnas, observándose por ejemplo en la muestra S4 ($\alpha = 80^\circ$) un ángulo de las nanoestructuras (β) con valor cercano a 18.6° . La figura 4.9 a) muestra el comportamiento del ángulo de inclinación de las nanocolumnas para las muestras S1, S2, S3 y S4 en función del ángulo del flujo de depósito incidente, lo cual es una consecuencia del efecto de sombreado durante el proceso de crecimiento. El ángulo de inclinación de las nanocolumnas aumenta siguiendo un ajuste exponencial, como puede observarse por la línea punteada, de la Figura 4.9 a) que describe la relación de β como función de α dada por la expresión:

$$\beta = -24.04e^{-(\alpha/53.75)} + 24.04 \quad (^\circ) \quad (4.8)$$

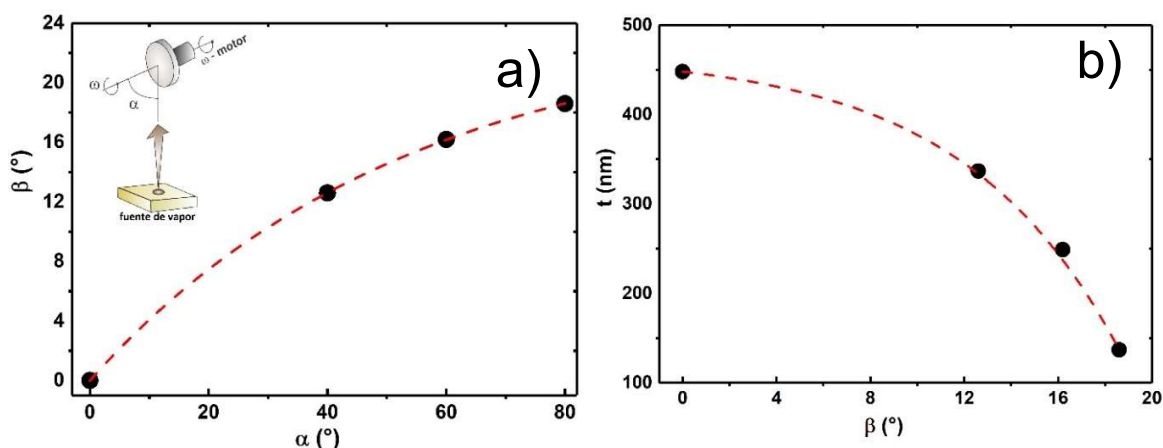


Figura 4.9 (a) Ángulo de inclinación de las nanocolumnas en las películas de AZO como función del ángulo de inclinación del sustrato y (b) Espesor de las películas de AZO como función del ángulo de inclinación de las nanocolumnas.

En la parte superior izquierda de la Figura 4.9 a) se esquematiza una representación de la técnica de GLAD utilizada en los crecimientos, con ω como la velocidad de rotación del sustrato y α como el ángulo formado entre la normal de la superficie del sustrato y el flujo de vapor del material. La Figura 4.9 b) muestra el espesor (t) de las muestras S1, S2, S3 y S4, y su disminución con el aumento del ángulo de inclinación de las nanocolumnas, y con ello su razón de depósito (γ) según los valores de la Tabla 4.4. El espesor de las nanocolumnas disminuye según un ajuste exponencial,

representado por la línea punteada de la Figura 5.9 b) y que describe la relación de t como función de β dado por la expresión:

$$t = -20.27e^{(\beta/6.65)} + 468.27 \text{ (nm)} \quad (4.9)$$

Las muestras con rotación del sustrato no mostraron un cambio significativo en el espesor. La Figura 4.10 muestra la transmitancia (T) y reflectancia (R) óptica en el rango de longitud de onda de 300-1100 nm (región UV-visible) para las muestras S1, S2, S3 y S4. Las gráficas insertadas en la Figura 4.10 corresponden al espectro de T y R de las muestras S5, S6 y S7. Estas muestras presentan diferencias en sus propiedades ópticas, comparadas con la muestra S1, por ejemplo, el borde de absorción para la muestra S1 está en ~ 345 nm y el borde de absorción de las muestras S2-S4 esta en valores menores a 330 nm lo que permite apreciar pequeños cambios o corrimientos hacia longitudes de onda más cortas. De manera similar podemos observar este comportamiento en la imagen insertada de la Figura 4.10 a) donde para las muestras S5-S7 también hay un leve desplazamiento a longitudes de onda más cortas al aumentar ω . El valor de la transmitancia para la muestra S1 en 400 nm es cercana al 70% y para las muestras S2, S3 y S4 su valor se acerca al 80%. Este cambio puede ser atribuido a la disminución del espesor al aumentar α (como puede apreciarse en la Figura 4.9 b). En la región visible las películas mostraron una transmitancia con valores entre $\sim 80\%$ a $\sim 90\%$, un valor de transmitancia suficientemente bueno para su uso en aplicaciones fotovoltaicas. Entre 500 y 1100 nm, el valor de la reflectancia para todas las películas fue $\sim 20\%$ (Figura 4.10 b) y con fluctuaciones de alrededor del 5%, debido a los efectos de la interferencia de superficie.

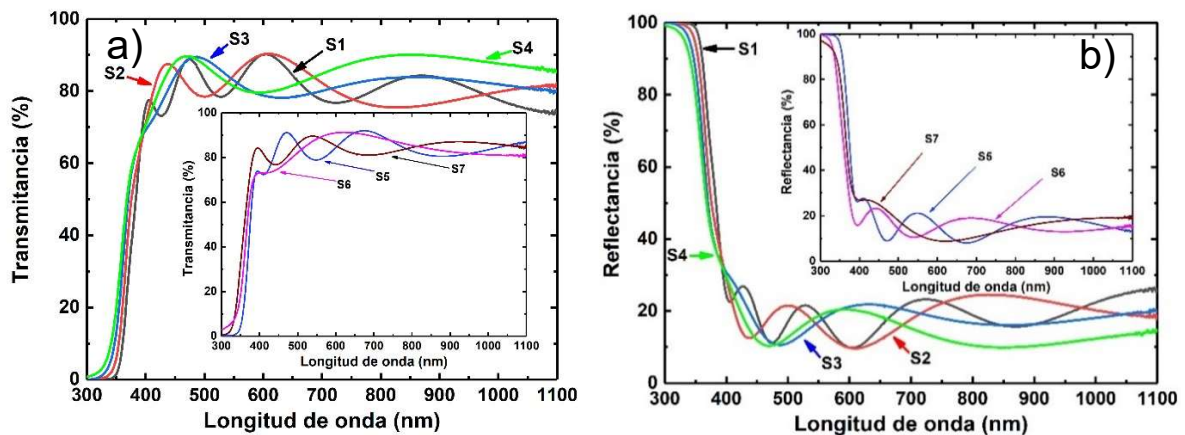


Figura 4.10 Transmitancia a) y reflectancia b) de las películas nanoestructuradas de AZO.

Con el fin de comparar estas propiedades ópticas entre las muestras, calculamos el peso solar de la transmitancia (SWT) y la reflectancia (SWR), respectivamente, donde la expresión SWR asociada a la reflectancia está dada por la expresión:

$$SWR(\lambda) = \frac{\int_{300nm}^{900nm} S(\lambda)R(\lambda)d\lambda}{\int_{300nm}^{900nm} S(\lambda)d\lambda} \quad (4.10)$$

En estos resultados se utilizó el rango de 300-900 nm, para las dos medidas. La Fig. 4.11 muestra el SWT y la inserción de la gráfica del SWR para todas las películas en función de α . De la Fig. 4.11 podemos ver que SWT permanece constante en $\sim 79\%$ para las muestras S1, S2 y S3 respectivamente, y aumentan hasta alcanzar un valor máximo de $\sim 82\%$ para la S4. Luego el SWT toma valor de alrededor de $\sim 82\%$ cuando el sustrato se gira a un valor fijo de $\alpha = 80^\circ$. Se observaron características similares para SWR, como se aprecia en el recuadro de la Fig. 4.11 donde se observa que SWR tiene valores cercanos a $\sim 20\%$ en las muestras S1, S2 y S3, y disminuyen hasta alcanzar un valor mínimo $\sim 17\%$ para la S4. Después SWR toma valores de alrededor de $\sim 17\%$ cuando el sustrato gira con $\alpha = 80^\circ$.

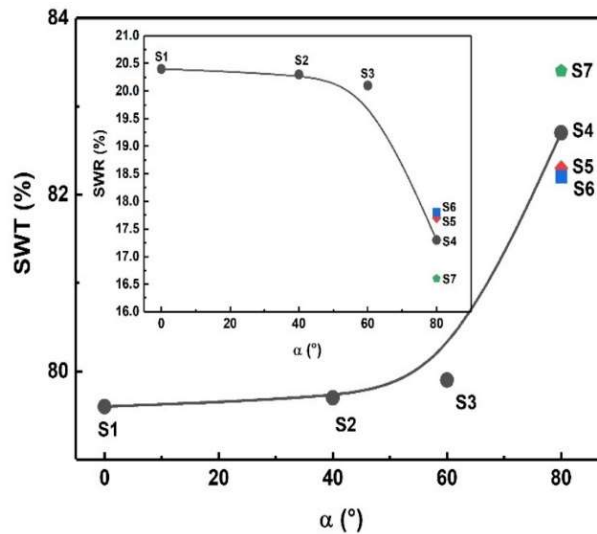


Figura 4.11 Peso solar de la transmitancia (SWT) y reflectancia (SWR) de las películas nanoestructuradas de AZO.

La Tabla 4.4 muestra los valores de E_g de las películas (como se muestra en la Fig. 4.12). En comparación con el valor estándar de ZnO de 3.37 eV podemos ver un valor mayor que indica una posible contribución de los efectos de la nanoestructuración y/o posible confinamiento cuántico debido a las formaciones de algunas estructuras de baja dimensionalidad en las estructuras nanocolumnares. La Figura 4.13 muestra los valores de E_g como función de α donde se observa

que al ir aumentando α aumenta paulatinamente el valor de E_g desde la muestra S1 con un valor de ~ 3.45 eV hasta un valor de ~ 3.52 eV para la muestra S4. Después E_g toma valores alrededor de ~ 3.52 eV cuando el sustrato gira en un valor fijo de $\alpha = 80^\circ$, el valor máximo de E_g se obtiene con $\omega = 1.2$ rpm dando un valor de ~ 3.64 eV.

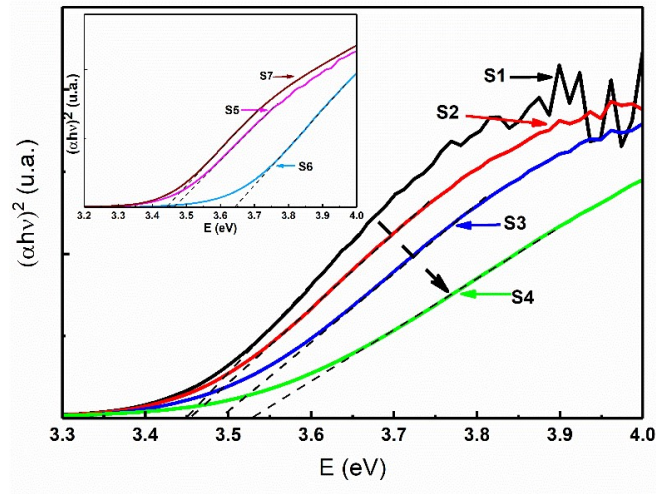


Figura 4.12 Gráfica de $(\alpha h \nu)^2$ vs energía para las películas nanoestructuradas de AZO.

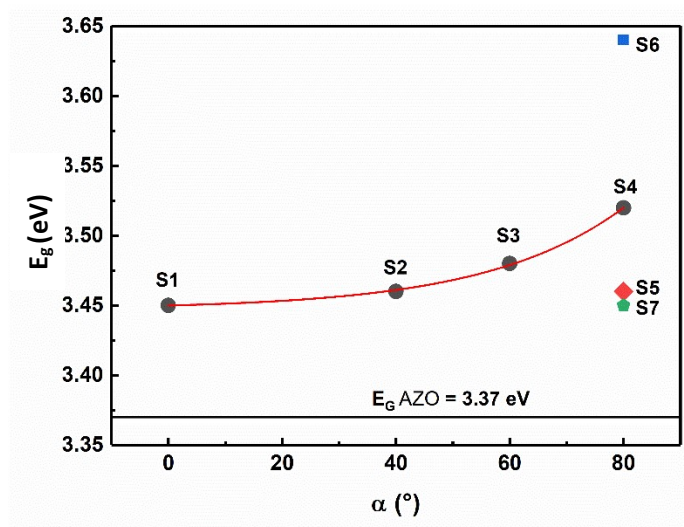


Figura 4.13 Energía de banda prohibida en función de α para las películas nanoestructuradas de AZO. La referencia corresponde al valor estándar de E_G .

La interferencia óptica, en los espectros de transmitancia y reflectancia (Figura 4.10) dificulta la determinación de algunas propiedades ópticas como es el caso del índice de refracción (n), por lo tanto, con el fin de eliminar el efecto de estas oscilaciones se aplicará un procesamiento matemático

propuesto por *Martín-Tovar y col.* [137]. En este proceso se realiza el gráfico $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ y se identifican las zonas de absorción en las que la oscilación se reduce significativamente; así, es posible realizar un ajuste exponencial de la región del parámetro de cola de banda E_0 , donde no hay influencia de las oscilaciones de interferencia. El ajuste que se realiza se aplica tal que incluya un suavizado matemático de las oscilaciones. Los valores del índice de refracción suavizados al aplicar este tratamiento en las muestras de AZO, se observa en la Figura 4.14. En ellas se puede observar en el rango de luz visible, una disminución de los valores del índice de refracción a medida que aumenta α para las muestras S1 a S4. Para las muestras con $\alpha = 80^\circ$ y cambio de ω , se observa un leve aumento de n en función del aumento de ω . Para apreciar un poco mejor este efecto se graficaron los valores de índice de refracción para el valor de $\lambda=700$ nm para todas las películas depositadas y se incorpora además el valor de referencia para el AZO [138] como se ilustra en la Figura 4.14

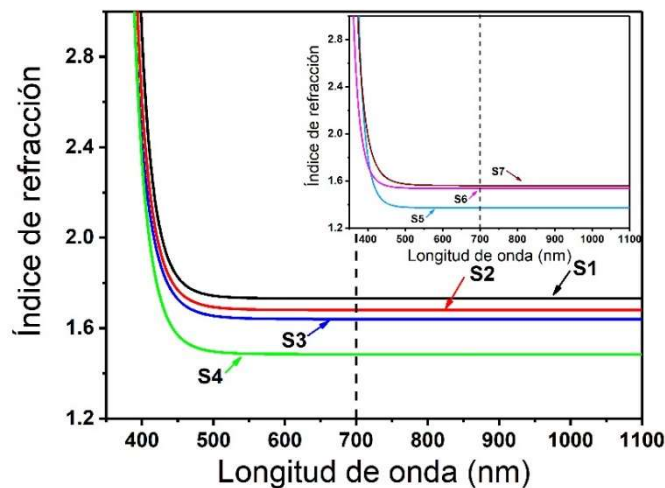


Figura 4.14 Índice de refracción ajustado para las películas de AZO nanoestructurado.

La porosidad (P) para las muestras nanocolumnares definida como la relación entre el volumen de los espacios entre las nanocolumnas entre el volumen total de los espacios entre las nanocolumnas más el volumen de las nanocolumnas, fue calculado a partir de los valores del índice de refracción usando la ecuación de Yoldas [139]:

$$P = 1 - \frac{n^2(\lambda)-1}{n_d^2(\lambda)-1} \quad (4.11)$$

donde $n(\lambda)$ y $n_d(\lambda)$ representa el índice de refracción para una película porosa y una película densa, respectivamente. Asumimos n como el índice de refracción de cada muestra en $\lambda = 700$ nm y el

valor de $n_d \sim 1.753$ como el valor del índice de refracción del AZO [138]. En la Figura 4.15 a) se observa que los valores de índice de refracción obtenidos son menores al parámetro estándar del AZO, al igual que la disminución del índice de refracción al aumentar α ; para $\alpha = 80^\circ$ el índice de refracción disminuye en el primer valor de revolución de sustrato, pero aumenta al aumentar el valor de la revolución de sustrato. Los valores de la porosidad están graficados en la Figura 4.15b) donde es posible apreciar un aumento porcentual de la porosidad en función de α , de igual manera hay un aumento en función de ω . Claramente las propiedades ópticas se ven afectadas por la inclinación del sustrato y la velocidad de rotación del mismo

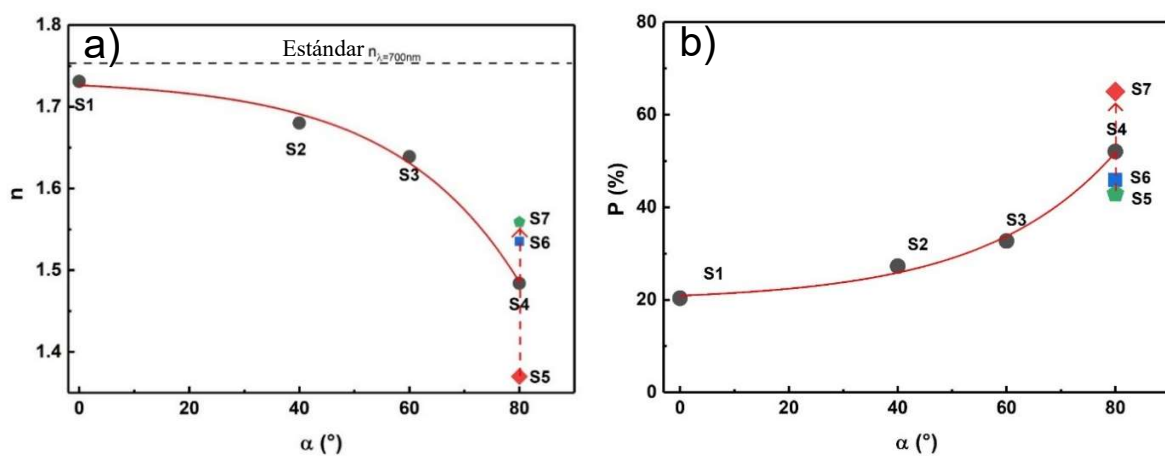


Figura 4.15 Índice de refracción en $\lambda = 700$ nm (a) y porosidad (b) para las películas nanoestructuradas de AZO.

Tabla 4.4 Parámetros y resultados estructurales de las películas obtenidas de AZO.

Muestra	α ($^\circ$)	ω (rpm)	β ($^\circ$)	γ (nm/m in)	E_g (eV)	2θ ($^\circ$)	FWHM ($^\circ$)	D_{XRD} (nm)	$C_{002-axis}$ (nm)
S1	0	0	0	14.93	3.45	34.39	0.274	30.31	0.5211
S2	40	0	12.6	11.23	3.46	34.28	0.423	19.63	0.5228
S3	60	0	14.2	8.3	3.49	34.38	0.319	26.07	0.5212
S4	80	0	18.6	4.53	3.52	34.44	0.316	26.31	0.5204
S5	80	0.6	0	-	3.46	34.31	0.249	33.31	0.5223
S6	80	1.2	0	-	3.64	34.33	0.230	36.12	0.5219
S7	80	10	0	-	3.45	34.09	0.258	32.13	0.5208

Las Figura 4.16 (a) y (b) muestran el patrón XRD normalizado de los crecimientos de las muestras variando α sin rotación de sustrato y las muestras con rotación de sustrato con $\alpha = 80^\circ$,

respectivamente. Se observa la presencia de los picos de difracción (002), (101) y (103), que son consistentes con la fase hexagonal de la Wurtzita ZnO (JPCDS 36-1451), presentando una mayor intensidad para el (002) paralela al sustrato, que indica el crecimiento preferencial de las películas de AZO a lo largo del eje c. La Figura 4.16 (a) muestra las formaciones de los picos (002) y (103); sin embargo, en la Figura 5.16 (b), a medida que aumenta la rotación del sustrato, el pico (103) tiende a desaparecer mientras aparece la formación del pico (101) desde $\omega = 1.2$ rpm. La Figura 4.16 (c) y (d) muestran la posición del pico (002) sufre un desplazamiento hacia la izquierda con referencia al patrón del polvo de ZnO estándar, indicado con las líneas verticales discontinuas que se muestran. Se aplicó un ajuste Voigt al pico (002) para obtener la posición $2\theta_{002}$ y el FWHM. La Figura 4.16 (c) muestra que no hay correlación aparente entre la posición $2\theta_{002}$ con α ; sin embargo, con el aumento de la rotación del sustrato (ω) se observa un desplazamiento hacia la derecha, con tendencia hacia el valor estándar del ZnO.

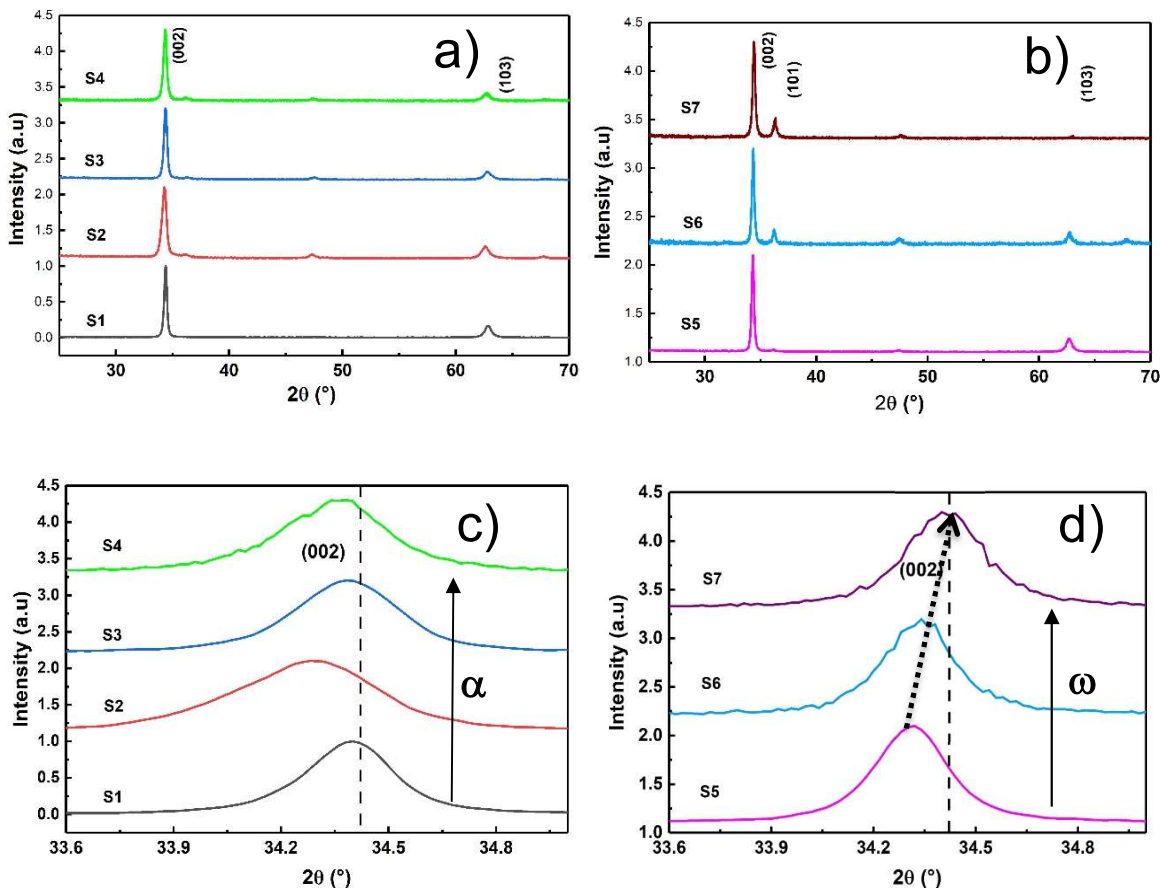


Figura 4.16 Patrón normalizado XRD para todas las películas de AZO con variación de α (a), ω (b), además de un desfaseamiento del pico (002) al variar α (c) y ω (d).

La Tabla 4.4 muestra la variación de la posición del pico $2\theta_{002}$ y el FWHM. Las desviaciones de los picos de difracción (002) hacia ángulos inferiores con respecto al patrón de ZnO se pueden atribuir a una posible estequiometría imperfecta y/o a la presencia de un esfuerzo de tensión en las celdas unitarias del ZnO. Se calculó el valor del tamaño de cristalito D_{XRD} de la muestra y el estrés residual (σ) de las películas delgadas AZO en la dirección del parámetro de red c_{002} (dirección vertical al sustrato). Los valores D_{XRD} y σ , reportados en la tabla 4.4, dependen de la posición del pico $2\theta_{002}$ que nos permite determinar el efecto del ensanchamiento del pico utilizando los métodos de Scherrer y de tensión biaxial (σ). Para ello utilizamos la fórmula Scherrer (ecuación 3.2) y σ se estima mediante la relación [140]:

$$\sigma = -233(c_{002} - c_0)/c_0 \text{ (GPa)} \quad (4.13)$$

Donde c_0 es el parámetro de red estándar de una muestra de polvo de ZnO con valor de 5.2075 Å [47]. Los rayos X muestran (Tabla 4.4) que la red está en tensión, donde se observan valores mayores a lo largo del eje c, en comparación con el patrón de ZnO, tanto al aumentar α como ω , con excepción de la muestra S4 que disminuye levemente. Sin embargo, no hay una correlación aparente entre c_{002} con α u ω . El grado de cristalinidad de las muestras S5, S6 y S7 de los valores de FWHM es mucho mejor que para las muestras S1, S2, S3 y S4. Los tamaños de cristalito variaron entre 19.63 y 36.12 nm, mostrando películas delgadas nanoestructuradas. El cálculo de estrés residual indica un esfuerzo de compresión muy fuerte a lo largo de las superficies verticales de las películas, lo que indica una posible fuerza de interacción entre las nanocolumnas y su entorno. La Figura 4.17 muestra el estrés residual como función de α . La muestra S1 muestra un esfuerzo de compresión relativamente bajo en comparación con la línea horizontal que indica que no hay estrés. Cuando se aplica un ángulo de inclinación a los sustratos, se genera un fuerte estrés compresivo, como se muestra en S2, y luego al ir aumentando α , el estrés tiende a un estado de estrés según lo indicado por la flecha punteada entre S2 a S4. Un comportamiento similar se observa con la rotación del sustrato, a baja rotación del sustrato se produce un fuerte estrés de compresión como se muestra en S5, y luego al ir aumentando ω , el estrés tiende a un estado de tensión como se indica por la flecha punteada vertical entre S5, S6 y S7.

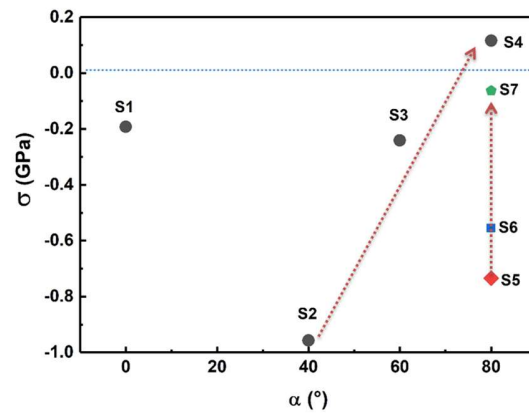


Figura 4.17 Estrés residual en función de α para las películas nanoestructuradas de AZO.

Capítulo 5 Nanoestructuras de óxido de indio dopadas con estaño (ITO)

En este capítulo se analizan y comparan los crecimientos de películas delgadas de óxido de indio con estaño (ITO), sin y con, un recocido térmico a 250° C sobre sustratos de vidrio Corning 2947, mediante la técnica de depósito por erosión catódica de radio frecuencia por magnetron no reactivo y el método de OAD con ángulos de depósito $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ y 80° .

El óxido de indio con estaño (ITO) es uno de los óxidos conductores transparentes (TCO) más utilizados en múltiples aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, debido a sus buenas características tal como su energía de banda prohibida ($\sim 3.50-3.75$ eV) [141], su alta transmitancia óptica en el rango de luz visible, baja resistividad eléctrica y alta conductividad térmica [142]. Ha sido ampliamente investigado [143] para aplicaciones y usos amplios, como primer contacto o capa ventana en celdas solares [144], UV-LED, [142], pantallas táctiles [145], sensores y actuadores [146], nanoelectrónica [147] y otros. Un material con índice de refracción ajustable, además de mejorar su versatilidad, puede mejorar el rendimiento en aplicaciones fotónicas y optoelectrónicas, debido a la posibilidad de parejas ópticas convenientes [148], donde el índice de refracción alto o bajo puede ser útil y necesario [149,150]. El ajuste de las propiedades ópticas de ITO continúa siendo un tema de investigación debido a sus múltiples aplicaciones [151-154].

Existen varias técnicas para el crecimiento de películas delgadas de ITO. Por ejemplo, sol-gel [155,156], recubrimiento por centrifugado [157,158], evaporación térmica o depósito de vapor físico [159], irradiación con haz de electrones [142] y erosión catódica con magnetron [160-163], entre otros. Esta última técnica es una de las más utilizadas debido a su razón de depósito controlable, la buena reproducibilidad estequiométrica del blanco y el poder usar bajas temperaturas [164,165].

5.1 Óxido de indio dopado con estaño (ITO)

El óxido de indio dopado con estaño $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), es un material utilizado normalmente como óxido conductor transparente, es de tipo n con una alta densidad de portadores libres, la transmitancia para luz visible de 95% y baja resistividad eléctrica ($1.5-2 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$). Tiene una estructura cristalina cúbica, con los átomos de indio en posiciones intersticiales dentro de una

compacta red de átomos de oxígeno. Cada átomo de indio se encuentra en el centro de un octaedro en cuyos vértices se sitúan átomos de oxígeno [166]. La estructura de bandas del ITO está propuesta desde 1984 como una forma parabólica, como se aprecia en la Figura 5.1. En este modelo de bandas para el ITO, la banda de conducción está curvada hacia arriba y la banda de valencia está curvada hacia abajo. Para el material no dopado In_2O_3 el nivel de Fermi se encuentra por la mitad de banda prohibida E_g . Después de que el óxido de indio es dopado con estaño se forma un nivel de donadores justo debajo de la banda de conducción E_g' , por lo que se disminuye la banda prohibida. Conforme crece el dopaje, ésta se va acercando cada vez más a la banda de conducción [167], con lo que el material tiene un gap directo efectivo de $\sim 3,7$ eV [141].

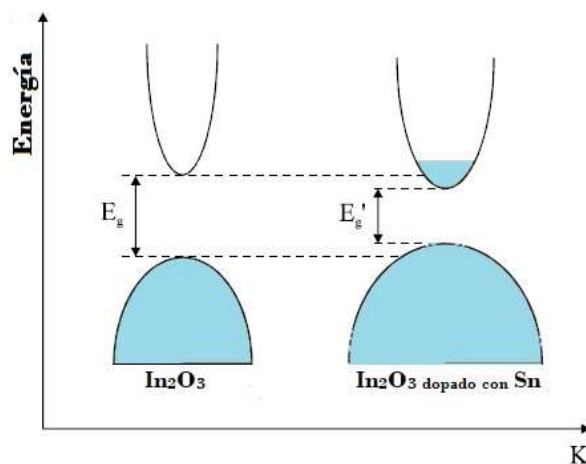


Figura 5.1 Diagrama de bandas de In_2O_3 e ITO.

Al dopar con estaño los átomos se colocan en posiciones sustitucionales del indio, cediendo a la red un electrón por átomo. Estos átomos no generan cambios significativos en la estructura de bandas del material, pero aumentan el valor de su energía de banda prohibida efectiva debido al efecto Moss-Burstein (Capítulo 3), pudiendo llegar a valores cercanos a 4 eV. El aporte de electrones cedidos por los átomos de estaño facilita una buena conductividad eléctrica, siendo la resistividad del material del orden de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [166]. Los principales valores de sus propiedades se enlistan en la Tabla 5.1

Tabla 5.1 Propiedades físicas del óxido de indio dopado con estaño.

Propiedad	Valor
Densidad, ρ (kg/m ³)	5564
Calor específico, c (J/kgK)	494
Conductividad térmica, κ , (W/mK)	5.9
Temperatura de fusión, T_F (K)	2240
Temperatura de vaporización, T_V (K)	2000 (sublima)
Densidad de portadores libres, n_p (cm) ⁻³	$1.9 \cdot 10^{20} - 1.2 \cdot 10^{21}$

5.2 Sistema experimental

Películas delgadas de ITO fueron depositadas sobre sustratos de vidrio Corning 2947 mediante la técnica de erosión catódica con un blanco de ITO (90% de In₂O₃ / 10% de SnO₂) de 3 pulgadas de diámetro (99.99% de pureza de Cathay Advance Materials Limited, China). Los sustratos se limpiaron usando un baño ultrasónico en agua destilada, acetona y alcohol isopropílico secuencialmente durante 5 min por cada proceso. La distancia entre el blanco y el sustrato fue de 6 cm y la presión base de trabajo fue de 6.66×10^{-3} Pa. El depósito mediante erosión catódica se realizó bajo una potencia RF de 80 W a temperatura ambiente y durante 30 min como tiempo de crecimiento con una presión de Ar de 1.33 Pa. Los ángulos de inclinación del sustrato con respecto al flujo de depósito fueron $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ y 80° . Las películas fueron divididas en dos partes y una de las partes se recoció a temperaturas de 250 °C en aire durante una hora. Esa temperatura de recocido se eligió después de realizar crecimientos con temperaturas superiores, donde se buscaba promover la adecuada cristalización, y donde este valor fue el más bajo para obtener el efecto deseado, y evitar posibles efectos ópticos negativos en la región roja e infrarroja que se presenta en crecimientos con sustratos a alta temperatura [168]. Las imágenes superficiales y transversales, además del espesor, de las películas de ITO se obtuvieron por medio de un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FESEM). El análisis estructural se realizó en un rango de 2θ de 15° a 70° . Los espectros de transmitancia en el rango de 300-1050 nm y los valores de energía de banda prohibida se calcularon con transiciones directas.

5.3 Resultados y discusiones

Imágenes SEM del perfil y de la superficie de los crecimientos de ITO pueden observarse en la Figura 5.2 depositados sin recocido (Fig. 5.2 (a)) y con recocido a 250°C (Fig. 5.2 (b)) con inclinaciones de sustrato de $\alpha = 0^\circ$, 40° , 60° y 80° . Las muestras con $\alpha = 80^\circ$ se depositaron durante un tiempo mayor para observar mejor el efecto de las nanoestructuras columnares inclinadas, aunque las demás mediciones se llevaron a cabo en muestras crecidas durante 30 min. Las películas depositadas con $\alpha = 0^\circ$ presentan una morfología densa con un tamaño medio de grano de 40 nm y según se observa en las imágenes SEM no hay presencia de algún tipo de estructura, pero para las muestras con valores de α mayores es posible apreciar morfologías de nanocolumnas inclinadas.

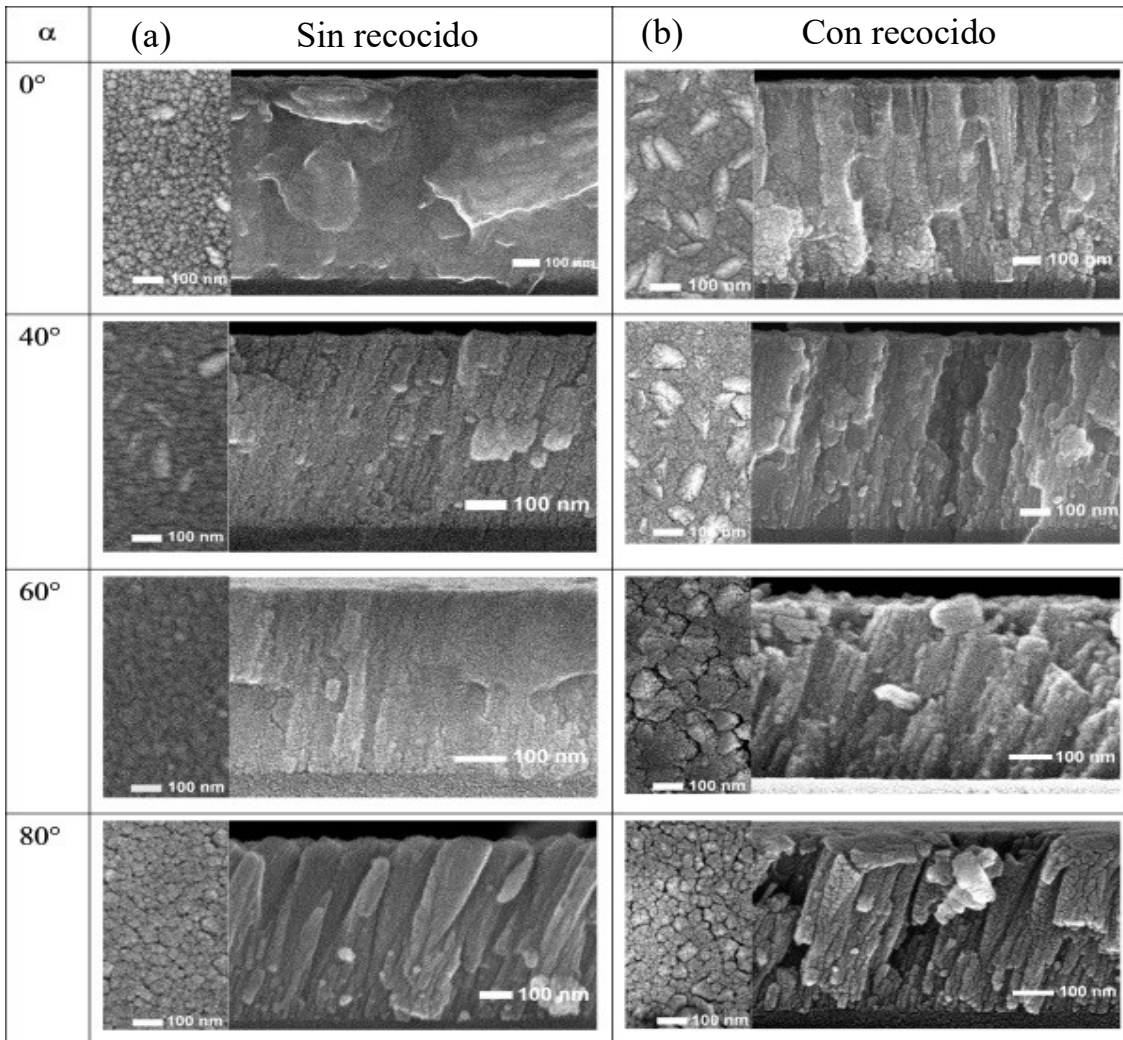


Figura 5.2 Imágenes SEM superficiales y de perfil para las películas de ITO crecidas a $\alpha = 0^\circ$, 40° , 60° y 80° sin recocido (a) y con recocido (b).

En las película de ITO con $\alpha = 0^\circ$ recocidas, se puede observar un aumento en el tamaño de grano y para α mayores, cambios de su morfología y la presencia de fisuras. En general, las superficies se ven como coliflores, como conglomerados formados por granos más pequeños [169]. En estos casos, los conglomerados varían desde granos esferoidales de 50 nm hasta granos elipsoidales de 83 nm, con un tamaño promedio de 65 nm. Los granos pequeños que los componen tienen un diámetro de 10-20 nm. Además, no están bien definidos, pero se forman columnas verticales como se observa en la imagen SEM transversal. Existen fisuras con pequeños espacios de hasta aproximadamente 15 nm, que dividen algunos de estos conglomerados en las películas depositadas y recocidas con ángulos de inclinación del sustrato de $\alpha \geq 60^\circ$.

La relación del ángulo de inclinación β de las nanocolumnas, en función de la inclinación del sustrato, α , se comporta de manera similar para las muestras depositadas sin y con recocido, como se muestra en la Figura 5.3. El comportamiento de β en función de α se describe por:

$$\beta = 34.00^\circ \left(1 - e^{-\frac{\alpha - 3.426^\circ}{44.559^\circ}}\right) \quad (5.1)$$

El espesor de las películas, t , en función de β se representa en la Fig. 6.4. El comportamiento del espesor es similar para los depósitos con y sin cocido y tiene una tendencia exponencial decreciente, según la línea punteada de la Figura 5.4 y viene dada por la expresión:

$$t = 895 \text{ nm} - 1.15 \text{ nm} \cdot e^{\frac{\beta - 53.2^\circ}{13.6^\circ}}. \quad (5.2)$$

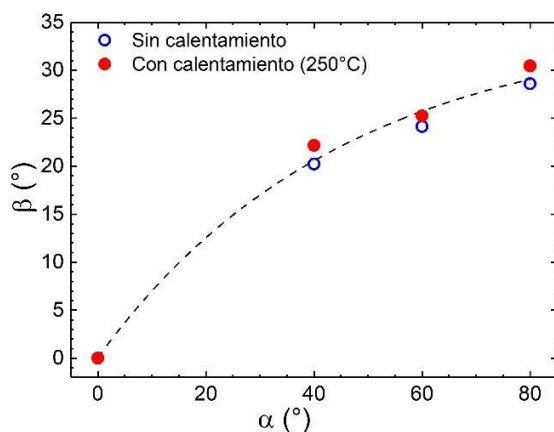


Figura 5.3 Ángulo de inclinación β de las nanocolumnas en las películas de ITO como función del ángulo de inclinación del sustrato α .

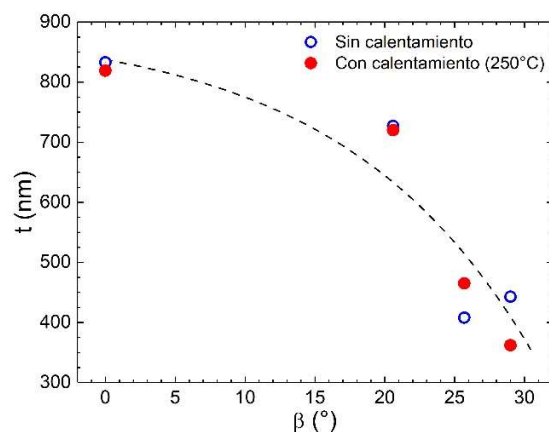


Figura 5.4 Espesor de las películas de ITO como función del ángulo de inclinación β de las nanocolumnas.

La Figura 5.5 muestra los difractogramas normalizados para las películas delgadas de ITO, depositadas con inclinaciones de sustrato $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ and 80° sin (Fig. 5.5 (a)) y con temperatura de recocido (Fig. 5.5 (b)). Los difractogramas de las muestras depositadas sin recocido presentan picos poco definidos y con un pico ancho centrado en $2\theta \approx 32^\circ$, que indican la presencia de material desordenado o amorfo, como ha sido reportado por otros autores [170], aún así estos picos se pueden relacionar con la estructura del In_2O_3 [171]. Para las películas de ITO con recocido de 250°C los picos de difracción están mejor definidos, lo cual indica una mejor cristalización y organización de los depósitos, por lo que para el análisis estructural nos centraremos en estos depósitos. Se puede observar en las películas de ITO la fase cúbica centrada en el cuerpo de In_2O_3 , con la presencia dominante del pico (222), sumado a otros picos menos intensos con orientaciones (440), (622) y (400). Esta característica es similar al estándar del In_2O_3 [171], aunque con los picos desplazados hacia valores 2θ mayores, respecto al estándar debido tal vez, a la adición de Sn y la formación de una solución sólida de Sn en el In_2O_3 . Los valores 2θ en función de la inclinación α presentan un comportamiento aleatorio. Considerando el pico más intenso (222) calculamos un valor promedio de $2\theta_{(222)} \sim 30.61^\circ$, que muestra el desplazamiento respecto del pico patrón $2\theta = 30.586^\circ$.

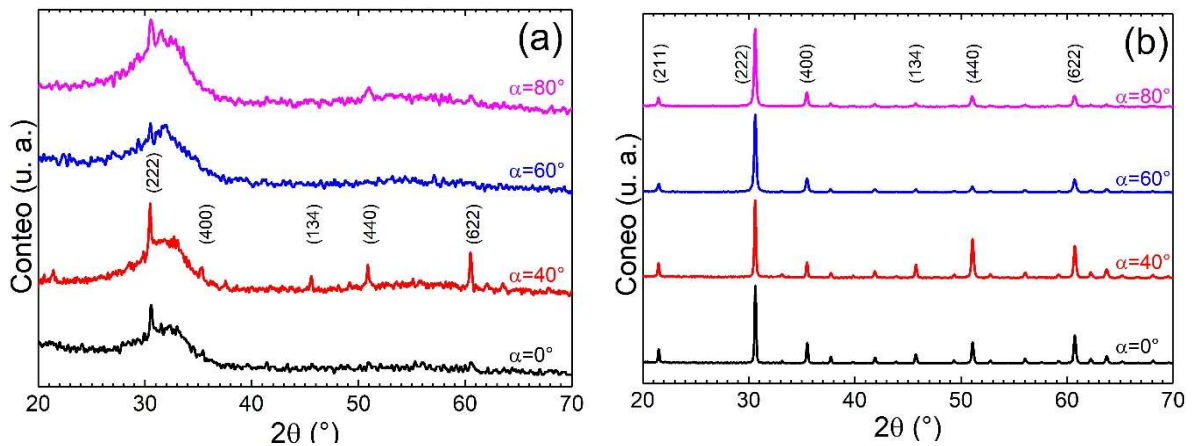


Figura 5.5 Difractogramas normalizados de las películas de ITO con inclinación de sustrato $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ y 80° para las películas sin cocido (a) y con cocido a 250°C (b).

Para los picos de difracción en las películas depositadas de ITO sin recocido, se realizó la substracción matemática del ancho del difractograma y se hizo un ajuste Voigt del pico (222). A partir de los anchos Gaussiano (w_G) y Lorentziano (w_L) obtenidos del pico de ajuste Voigt, es posible calcular el tamaño de grano, D_{Sch} y la distribución de deformación, ϵ_μ , utilizando las

expresiones [172] $D_{Sch} = \frac{0.9\lambda}{w_L \cos \theta}$ and $\varepsilon_\mu = \frac{w_G}{4 \tan \theta}$. Solo se estimaron los tamaños de grano en películas depositadas con inclinación de sustrato $\alpha = 0^\circ$ y 40° debido a que para las inclinaciones de sustrato de 60° y 80° la baja intensidad de pico, generaba inexactitud en las mediciones. Los valores obtenidos fueron $D_{Sch-0^\circ} \approx 88$ nm, $\varepsilon_{\mu-0^\circ} \approx 0.003\%$ para $\alpha=0^\circ$ y $D_{Sch-40^\circ} \approx 55$ nm, $\varepsilon_{\mu-40^\circ} \approx 0.002\%$ para $\alpha=40^\circ$.

En las películas recocidas, con picos de difracción bien definidos dada la presencia de varios picos de difracción, es posible calcular el tamaño del cristalito, D y la deformación, ε , mediante el método de Williamson-Hall [173,174] usando la expresión:

$$\frac{FWHM}{\lambda} \cos \theta = D_{WH}^{-1} + \frac{\varepsilon}{\lambda} \sin \theta, \quad (5.3)$$

donde θ es el ángulo de difracción de Bragg, FWHM es el ancho del pico a la media altura, y $\lambda = 0.15405$ nm es la longitud de onda de los rayos x. θ y FWHM fueron obtenidos mediante un ajuste Voigt para cada pico. El parámetro de red $a_{(222)}$ fue calculado del pico (222) usando la expresión [175]:

$$a_{hkl} = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}. \quad (5.4)$$

Donde h, k y l son los índices de Miller. Este parámetro no muestra una tendencia y su promedio es $a_{(222)} = (1.011 \pm 0.001)$ nm, que es similar al parámetro de red del estándar del In_2O_3 $a_0 = 1.011$ nm [171], lo que sugiere que la distorsión media de la red cristalina no es significativa.

La Tabla 5.2 muestra los resultados del análisis estructural. Sin embargo, dada la similitud de algunos datos en las películas depositadas sin y con recocido, la Tabla muestra los datos ajustados, como el ángulo de inclinación β de las nanocolumnas, el espesor (t), y la razón de depósito, $\gamma = t/30$ min.

Table 5.2 Parámetros de las películas delgadas de ITO para las muestras recocidas en aire a 250° C.

α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	t (nm)	γ (nm/min)	D (nm)	ε
0	0	838	27.8	103	0.0044
40	20.6	633	21.1	51	0.0032
60	25.7	510	17.0	50	0.0031
80	29.0	406	13.5	55	0.0037

Los tamaños de grano en las películas sin y con recocido para $\alpha = 0^\circ$ y $\alpha = 40^\circ$ coinciden, por lo que la temperatura y el tiempo de recocido no indujeron cambios morfológicos significativos. Sin embargo, debemos esperar cambios en las propiedades estructurales y ópticas. La relación de intensidad de los picos (222) y (400), $I_{(222)} / I_{(400)}$ como función del ángulo de inclinación de las nanocolumnas se muestra en la Figura 5.6 para $\beta = 0^\circ$. $I_{(222)}/I_{(400)}$ está cerca del patrón In_2O_3 , lo que sugiere una orientación aleatoria del dominio cristalino como en polvo. Sin embargo, a medida que aumenta el ángulo de inclinación de las nanocolumnas, existe una tendencia al crecimiento preferencial (222). Tal hecho concuerda con una mejor organización estructural de las columnas inclinadas que se forman en el crecimiento con ángulos de inclinación mayores.

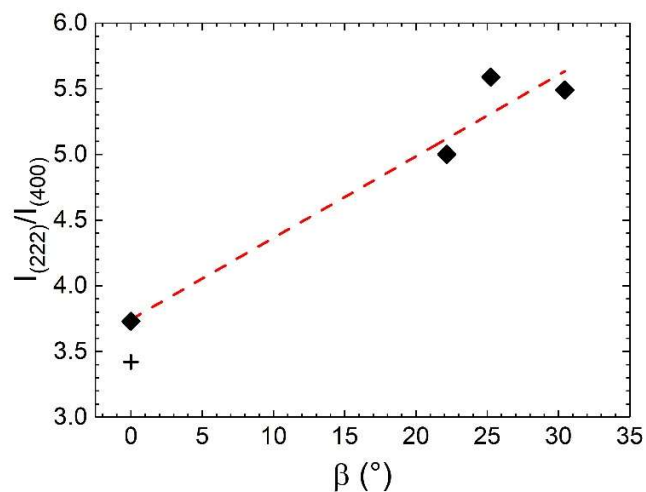


Figura 5.6 Comportamiento de la relación de intensidades, $I_{(222)}/I_{(400)}$ como función del ángulo de las nanocolumnas. El signo (+) indica la relación para los mismos picos en el patrón In_2O_3 [32].

En cuanto a la caracterización eléctrica se encontró que para grandes ángulos de inclinación de las nanocolumnas los resultados son inexactos debido a la presencia de fisuras en las películas, que introducen distorsiones en las mediciones. En películas con $\alpha = 0^\circ$ ($\beta = 0^\circ$) y 40° ($\beta = 20.6^\circ$), las cuales son densas, la medición pudo realizarse con más precisión. La Tabla 5.3 muestra los valores de resistividad eléctrica ρ , conductividad σ , movilidad μ , y concentración de portadores n_p . La concentración de portadores y la resistividad en las películas recocidas son más altas que las depositadas sin recocido, para ambos valores de inclinación del sustrato.

Tabla 5.3 Mediciones electricas para las películas de ITO con inclinación del sustrato de 0° y 40°.

	ITO sin recocido		ITO con recocido	
	$\beta=0^\circ$	$\beta=20.6^\circ$	$\beta=0^\circ$	$\beta=20.6^\circ$
ρ (Ωcm)	0.00162	0.00113	0.00379	0.00413
σ (S)	618.8	884.9	263.8	242.1
μ (cm^2/Vs)	21.4	10.01	2.55	1.227
n_p (cm^{-3})	1.81×10^{20}	2.86×10^{20}	6.448×10^{20}	1.232×10^{21}

La figura 5.7 muestra los espectros de transmitancia de las muestras obtenidas con diferentes ángulos de inclinación α sin recocido (Figura 5.7 (a)) y con recocido (Figura 5.7 (b)). El valor promedio para el rango de 500 nm a 1050 nm es de ~80% sin cambios sustanciales, incluso con un ligero cambio en su espesor. El método de Tauc y el ajuste de la relación $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ [91], se muestra en los recuadros de la Fig. 5.7, para la transición directa.

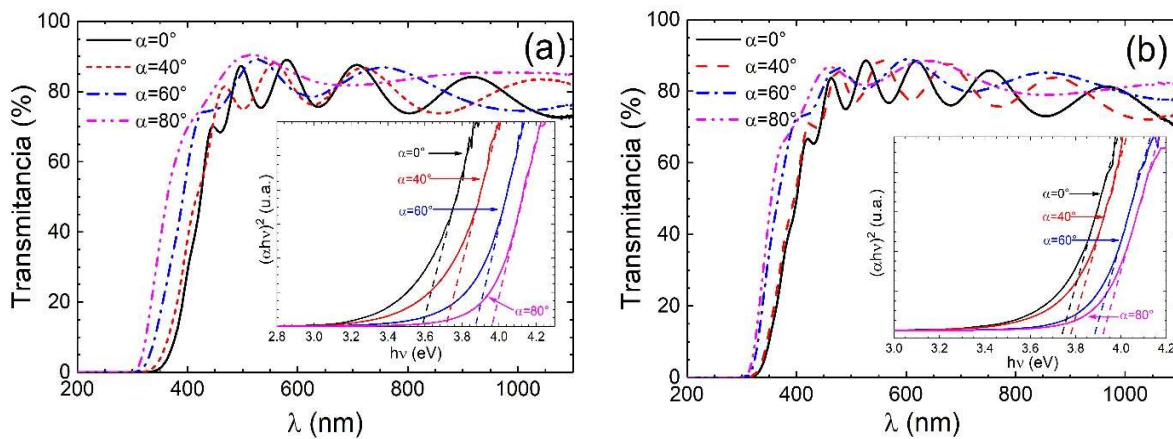


Figura 5.7 Espectros de transmitancia para las películas de ITO crecidas a $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 80^\circ$ sin recocido (a) y con recocido (b). Los recuadros muestran el ajuste de Tauc realizado.

Los valores de E_g estimados aumentan con el aumento de la inclinación del sustrato desde 3.58 eV a 3.94 eV para las muestras sin recocido y de 3.74 eV a 3.94 eV para las muestras recocidas, como se observa la Figura 5.8 (a). Es notable que para los crecimientos sin inclinación de sustrato hay una diferencia relativamente significativa de $\Delta E_g \approx 0.16$ eV entre el valor de E_g para los crecimientos sin recocido y con recocido; sin embargo, esta diferencia se reduce para los ángulos mas grandes de inclinación β de las nanocolumnas. Por otro lado, el parámetro de cola de banda (E_0) [176] mostrado en la Figura 5.8 (b) sugiere que el desorden estructural disminuyen a medida

que aumenta el ángulo de inclinación de las nanocolumnas. Aunque puede observarse una posible tendencia con los parámetros de cola de banda y el aumento del ángulo de inclinación de las nanocolumnas, para las películas sin y con recocido. Este comportamiento E_0 está de acuerdo con el comportamiento de la distribución de deformación, ϵ_μ .

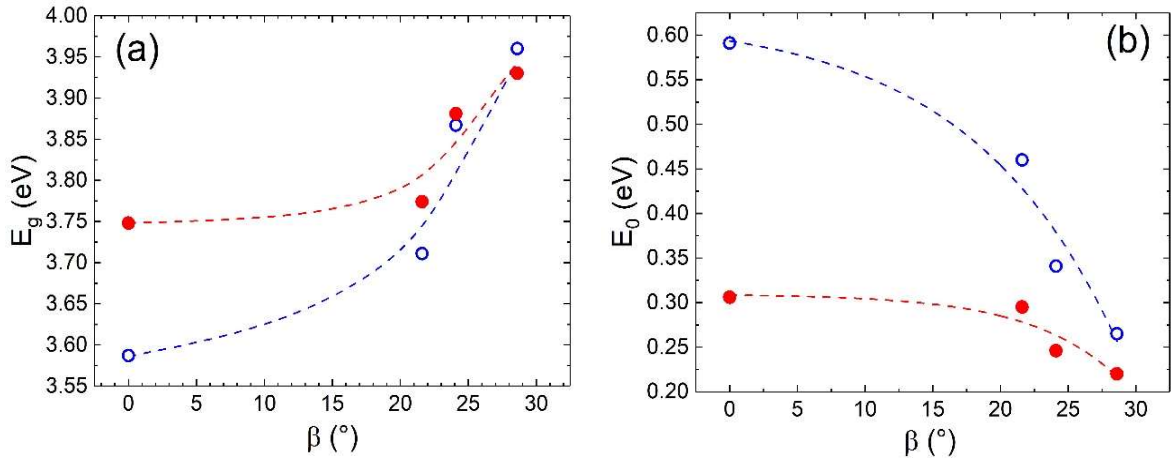


Figura 5.8 Energía de banda prohibida (a) parámetro de cola de banda (b) comportamiento sin recocido (círculos abiertos) y con recocido (círculos sólidos). Las líneas punteadas indican una tendencia.

El índice de refracción (n) es calculado a partir de la Ecuación (3.4), pero generalmente en películas delgadas no es posible apreciar un valor definido del índice de refracción debido a la interferencia óptica. Por lo tanto, para reducir el efecto de estas oscilaciones, aplicamos la técnica de ajuste del Capítulo 4 [137] para la determinación del índice de refracción como se puede apreciar en la Figura 5.9

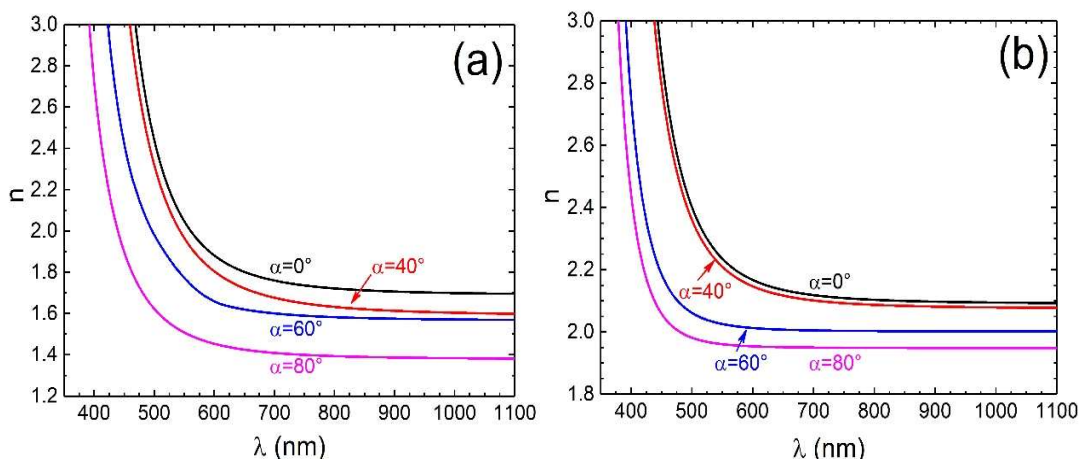


Figura 5.9 Comportamiento del índice de refracción como función de la longitud de onda para los diferentes valores de α sin recocido (a) y con recocido (b) de las películas de ITO.

La Figura 5.10 muestra el comportamiento del índice de refracción efectivo n_f , para $\lambda = 800$ nm para las películas de ITO sin y con recocido. Los índices de refracción de las películas sin recocido son menores que para las películas con recocido, y disminuyen a medida que aumenta el ángulo de inclinación de las nanocolumnas. Dado que no hay cambios morfológicos en las películas recocidas respecto a las sin recocido, para un mismo ángulo de inclinación de las nanocolumnas, es posible considerar que las principales contribuciones a la variación del índice de refracción son las distorsiones estructurales, los defectos puntuales y la presencia de fisuras que aumentan la concentración de defectos superficiales que produce la dispersión de la luz [137]. Las películas, después del recocido, presentan una mejor organización estructural y los defectos se tienden a pasivar, principalmente los superficiales, y por lo tanto, la concentración de trampas ionizables. La combinación de ambos fenómenos reduce la dispersión de la luz [137], aunque las fisuras estén presentes. Por otro lado, a medida que disminuye la concentración de defectos, menor cantidad de electrones son atrapados y aumenta la concentración de electrones libres, como se puede observar a partir de la caracterización eléctrica. Por lo tanto, la energía de banda prohibida toma valores más altos para valores bajos en la inclinación del sustrato debido posiblemente al efecto Moss-Burstein (MB). Para valores altos del ángulo de inclinación del sustrato e inclinación de las nanocolumnas, las estructuras tienden a organizarse mejor durante el crecimiento. Esto concuerda con los comportamientos de la energía de banda prohibida, el parámetro de cola de banda y los comportamientos de índice de refracción.

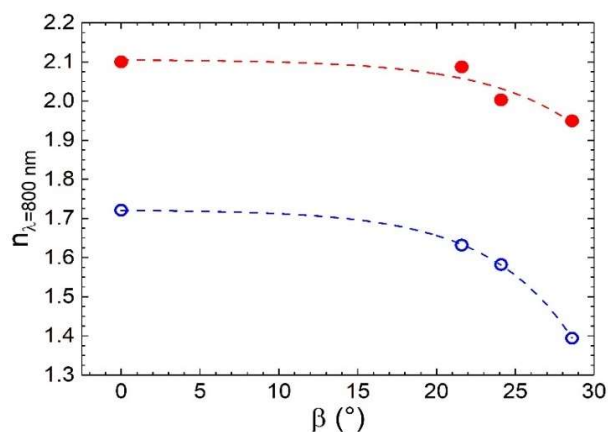


Figura 5.10 Comportamiento del índice de refracción en $\lambda = 800$ nm para las películas de ITO sin recocido (círculo abierto) y con recocido (círculo cerrado).

La porosidad, P , se determinó de la relación (4.11). Teniendo en cuenta que las películas depositadas sin inclinación del sustrato, $\alpha = 0^\circ$, son densas, podemos considerarlas como índices

de refracción n de referencia para las películas sin y con recocido respectivamente, para calcular la porosidad de la película. Tomamos la porosidad a $\lambda = 800$ nm, que es una longitud de onda donde la absorción es tan baja que puede ser ignorada. La Fig. 5.11 muestra el comportamiento de la porosidad calculada en $\lambda = 800$ nm como función del ángulo de inclinación de las nanocolumnas para las películas depositadas sin y con recocido. Se encontró una mayor porosidad en las películas sin recocido respecto a las películas con recocido. Asociamos eso a la influencia de los defectos y el desorden estructural en el índice de refracción. Además, la porosidad aumenta a medida que aumenta el ángulo de inclinación de las nanocolumnas debido al aumento de las fisuras en las películas, que, además, introducen efectos de dispersión adicionales. Por lo tanto, el índice de refracción disminuye y la porosidad aumenta.

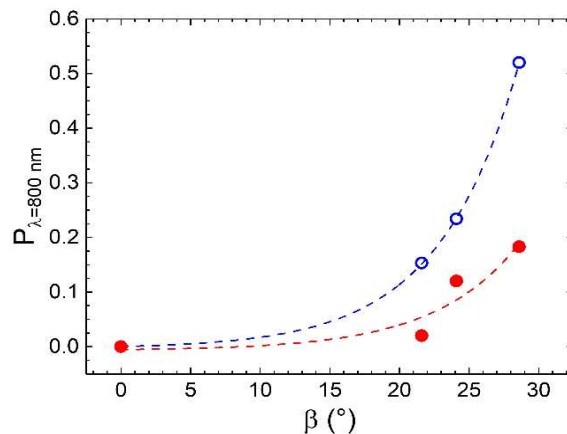


Figura 5.11 Comportamiento de la porosidad calculada en $\lambda = 800$ nm como función del ángulo de inclinación de las nanocolumnas para las películas de ITO sin recocido (círculo abierto) y con recocido (círculo cerrado).

La morfología de las películas de ITO puede beneficiar a los dispositivos fotovoltaicos al reducir el efecto antirreflejante entre el TCO y otras capas posteriores o anteriores a ésta. Bajo modificaciones morfológicas y un recocido conveniente es posible ajustar el índice de refracción efectivo de las películas de ITO en un rango aproximado de 1.4 a 2.1, que incluye el índice de refracción del vidrio, y además cambiar la energía de banda prohibida desde 3.6 eV a casi 4 eV. Finalmente se deposita una película nanoestructurada de ITO con 4 diferentes sentidos y niveles de inclinación (Figura 5.12), depositada mediante la técnica de RF sputtering y OAD, por intervalos de crecimiento de 40 min para cada una de las 4 capas depositadas, donde se observan nanoestructuras con espesores, diámetros y orientaciones de las nanocolumnas diferentes, entre sí.

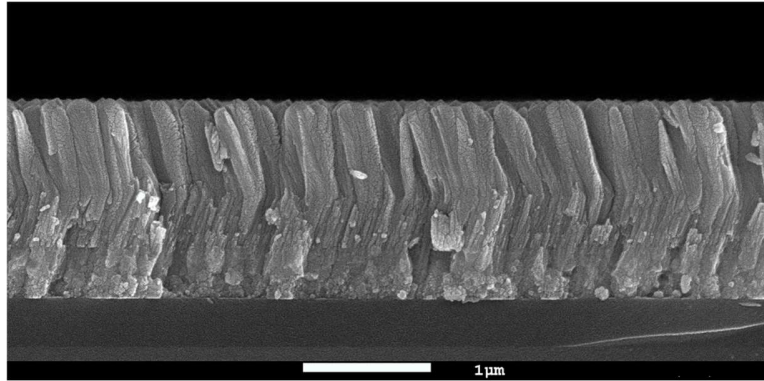


Figura 5.12 Imagen SEM para una película delgada de ITO nanoestructurada con 4 capas de $\alpha = 40^\circ$ y 60° con cambio de orientación.

Capítulo 6 Nanoestructuración de películas de CdTe mediante sublimación de espacio cerrado utilizando GLAD

En este capítulo se describen los resultados obtenidos del crecimiento de películas de CdTe sobre sustratos de vidrio, mediante el método de sublimación de espacio cerrado y el uso de la técnica GLAD. En la primera parte se describen sobre los crecimientos de películas de CdTe usando rotación del sustrato de 55 rpm en la dirección opuesta a la fuente, que a su vez gira a 40 rpm y con diferentes ángulos del flujo incidente de depósito $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 50^\circ$ y 60° . Posteriormente se describen los depósitos de películas de CdTe sin rotación de sustrato y con una rotación de la fuente de 40 rpm, a $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 50^\circ$ y 60° y 70° .

6.1 Teluro de cadmio (CdTe)

El telururo de cadmio (CdTe) es un semiconductor de la familia II-VI con una energía de banda prohibida de 1.5 eV a temperatura ambiente y un coeficiente de absorción de 10^5 cm^{-1} [177], es un material que posee una conductividad tipo-p o tipo-n (material anfotérico), aunque normalmente es tipo p debido al exceso de Te o a las vacancias de Cd. Ha atraído mucho interés porque se ha constituido como un material importante para aplicaciones fotovoltaicas de películas delgadas debido a las características de una alta estabilidad y bajo costo de producción [178,179]. Hoy en día, las celdas solares de películas delgadas de CdTe han alcanzado una eficiencia superior al 21% en las celdas de laboratorio y casi el 19% en los módulos [180]. Sin embargo, un problema importante asociado con la fabricación de una celda solar de CdTe es la dificultad de producir películas de CdTe con alta cristalinidad. Películas policristalinas de CdTe han sido depositadas mediante varias técnicas, incluida la electrodeposición [181], sublimación de espacio cerrado (CSS) [80,177], crecimiento epitaxial por haces moleculares [182], evaporación térmica [183] y erosión catódica [184], entre otras. En el método CSS, la fuente y el sustrato están separados por una pequeña distancia en una atmósfera controlada. Es una técnica económica para depositar películas policristalinas, por su configuración simple y materiales baratos [80] y también su alta tasa de depósito [81]. Muchos autores han estudiado este material, y se han centrado principalmente en características morfológicas, eléctricas, estequiométricas de su crecimiento tipo bulto y de películas delgadas [185,186]. Sin embargo, los estudios de los efectos de nanoestructuración en las

propiedades físicas de CdTe siguen siendo limitados. Las películas con estructuras morfológicas nanocolumnares atraen la atención [187], ya que esta característica influye significativamente en las propiedades ópticas, eléctricas, estructurales y de otro tipo, que pueden diseñarse para mejorar el rendimiento del dispositivo optoelectrónico. Las modificaciones morfológicas son formas prácticas de causar variaciones utilizables, de las propiedades físicas características de los materiales, películas, estructuras y heteroestructuras.

Una de las técnicas para obtener estas modificaciones es GLAD que, al considerar rotación de sustrato, facilita el control de la morfología a nanoescala a través del manejo de arreglos columnares. Esta técnica se ha utilizado para diseñar propiedades ópticas, como el índice de refracción y la absorción, en nanomateriales mediante el control de la morfología columnar [37]. En consecuencia, las películas resultantes tienen una estructura morfológica, ya sea de nanocolumnas, que crecen normales a la superficie si el sustrato gira sobre su centro [188] o de nanocolumnas inclinadas, que pueden ser densas o separadas por lo que las películas presentan porosidad.

Dado que las películas policristalinas sufren defectos e imperfecciones causadas por las fronteras de grano que están desordenadas, defectos puntuales y barreras energéticas locales que favorecen los indeseables procesos de recombinación no radiativos y transporte en celdas solares [189], formar columnas con relativamente pocos defectos y bien organizadas son altamente deseadas. Además, se ha reportado un efecto fotovoltaico anómalo en celdas solares con morfología de estructuras columnares inclinadas [48]. A saber, el voltaje es mayor que la energía de banda prohibida, lo que resulta en una mejora en voltaje de circuito abierto. Desde el punto de vista óptico, la película con morfología de columnas inclinadas sufre variaciones en sus propiedades ópticas, como la energía E_g y el índice de refracción efectivo, lo que permite diseñar las películas para mejorar el rendimiento del dispositivo resultante [137]. Las propiedades físicas de la capa de CdTe absorbente pueden ayudar significativamente a mejorar la eficiencia de una celda solar de película delgada.

La estructura cristalina del CdTe se aprecia en la Figura 6.1 y corresponde al tipo zinc blenda (cúbica centrada en las caras) con una constante de red de 6.481 Å y una orientación preferencial (111) [190], al tener un alto coeficiente de absorción, cerca del 90% de los fotones son absorbidos entre 3 y 7 μm de espesor del material. En cuanto a su crecimiento, a menores gradientes de

temperatura ΔT (temperatura de nucleación mayor), la velocidad de crecimiento aumenta y los tamaños de los cúmulos granulares son mayores [191].

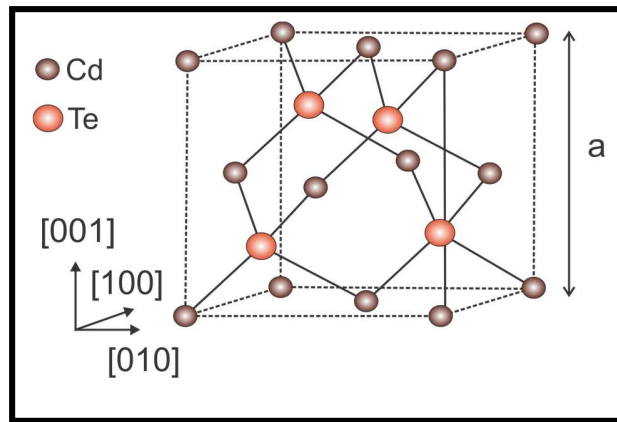


Figura 6.1 Estructura cristalina en la fase cúbica del CdTe (zinc blenda).

6.2 Sistema experimental

Para los crecimientos de las películas delgadas de CdTe se utilizó la técnica de CSS incorporando una nueva versión de la fuente de sublimación, la cual consiste en un contenedor de grafito cilíndrico con 85 agujeros de efusión distribuidos simétricamente en la tapa del contenedor, cada uno con un diámetro de ~ 1.5 mm similar a la Figura 3.1 b para el crecimiento de CdS, pero con un mayor número de agujero. La fuente puede girar desde $\Omega = 0$ a 100 rpm y colocarse a un rango de distancia de 2-10 cm del sustrato. El polvo de CdTe se coloca en el contenedor. La presión dentro de la cavidad fue de $\sim 10^5$ Pa y fue calculada asumiendo un comportamiento de gas ideal, donde $V = 39.76$ cm³ es el volumen del contenedor cilíndrico de grafito y $T = 973$ K la temperatura en el interior del contenedor. El experimento se llevó a cabo en una cámara de vacío evacuada a $\sim 10^{-3}$ Pa. Se usaron 0.5 g de un polvo policristalino de CdTe (99,99% puro) como material fuente. Se usó vidrio Corning 2947 como sustrato, que se limpió mediante agitación ultrasónica en acetona, isopropanol y agua destilada. La temperatura se mantuvo a 300 y 700 ° C para el sustrato y la fuente, respectivamente.

La fuente se calienta a través de la radiación emitida por dos lámparas halógenas, como se puede observar en la Figura 3.1 a). Para la primera parte de los crecimientos la distancia (L) entre los orificios de efusión al sustrato fue de 40 mm. El sustrato gira a 55 rpm en la dirección opuesta a la fuente, que a su vez se gira a 40 rpm. Se depositó una muestra sin rotación de sustrato con $\alpha = 0^\circ$

muestra (SA-0) para compararla con la película preparada con rotación de sustrato y α de 0° muestra (SA-1), que a su vez se comparó con muestras crecidas a diferentes ángulos de inclinación α de 40° (SA-2), 50° (SA-3) y 60° (SA-4) y un tiempo de depósito de 2.5 min. Se realizó otra serie de películas de CdTe donde no se aplicó rotación del sustrato para el crecimiento ($\omega = 0$ rpm), la fuente se hizo girar sobre su eje a $\Omega = 40$ rpm y para implementar la técnica de depósito de ángulo oblicuo, se utilizó un nuevo sistema de porta sustratos que permite colocar cuatro brazos que soportan los sustratos simétricamente fuera del eje central a una distancia $L = 60$ mm de la fuente como se aprecia en la Figura 6.2, con las inclinaciones $\alpha = 40^\circ$, 50° , 60° , y 70° . Se añadió un sustrato no inclinado en el centro, frente a la fuente de efusión.

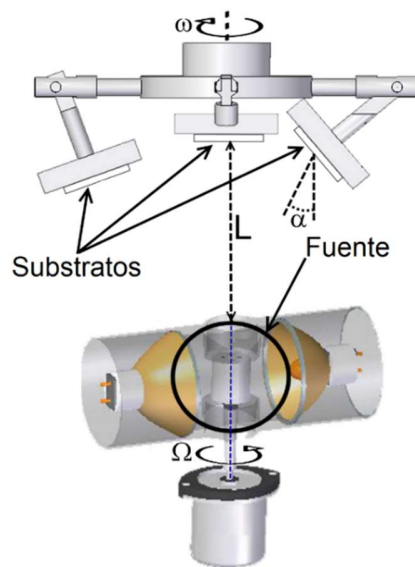


Figura 6.2 Esquema experimental del crecimiento de películas de CdTe mediante OAD

El análisis morfológico se realizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (SEM). Para difracción de rayos los difractogramas se registraron en un rango de 2θ de $15-75^\circ$. Las mediciones ópticas se llevaron a cabo en el rango de 300-1100 nm.

6.3 Resultados y discusiones

Imágenes superficiales y de perfil obtenidas mediante SEM y de AFM de las primeras muestras se aprecian en la Fig. 6.3. La superficie de la muestra SA-0 muestra una morfología compuesta de granos con dimensiones y formas variables. Además, la imagen de superficie correspondiente a la

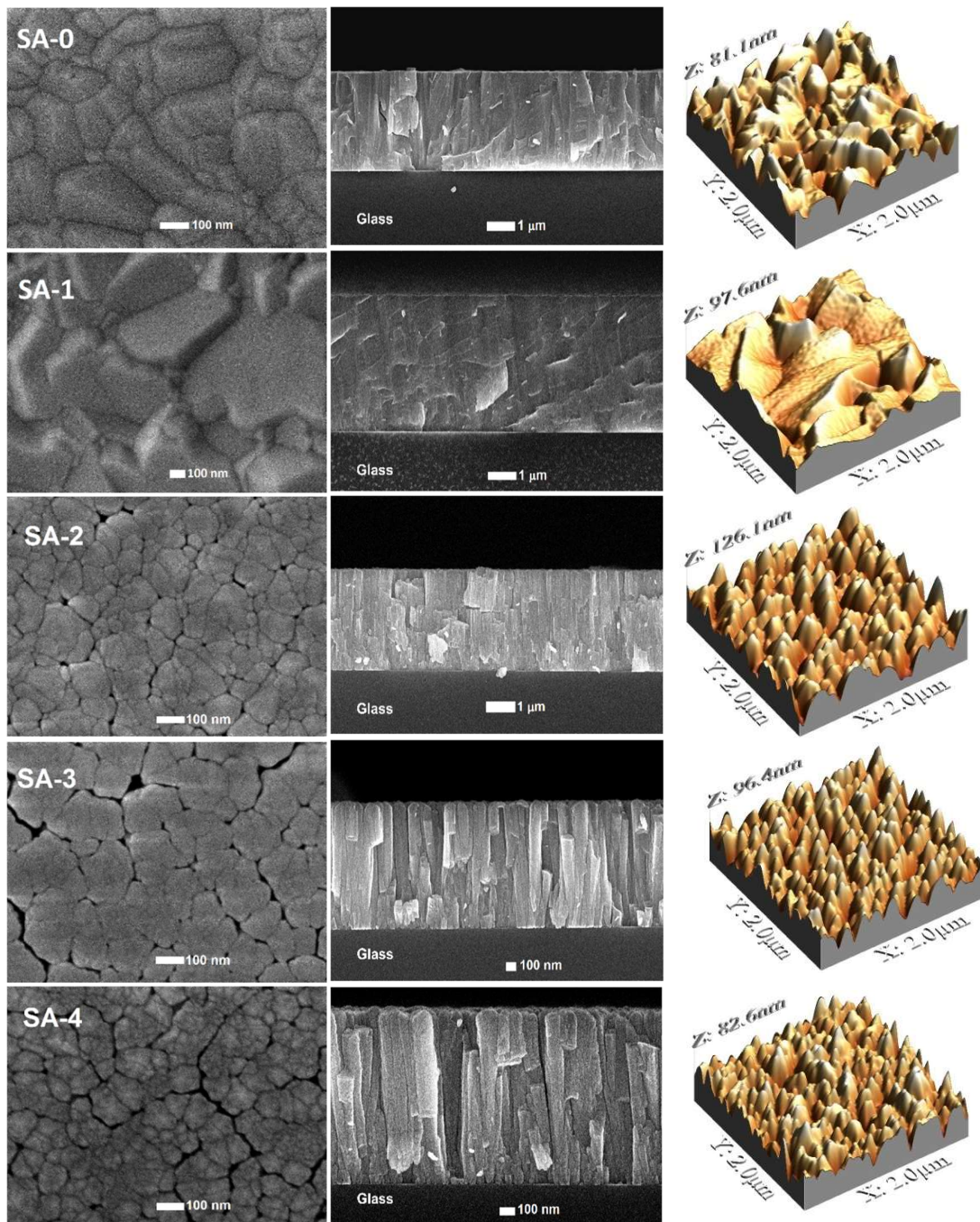


Figura 6.3 imágenes FESEM y AFM estructurales y de sección transversal de las películas de CdTe sobre sustratos de vidrio sin rotación a $\alpha = 0^\circ$, y con rotación de sustrato fuente a 55 y 40 rpm, respectivamente, con $\alpha = 0^\circ, 40^\circ, 50^\circ$ y 60° .

muestra SA-1 deja ver que la rotación del sustrato induce efectos de coalescencia y aumento de granos en las estructuras de CdTe. Las muestras SA-2, SA-3 y SA-4 muestran que cuando el modo GLAD es combinado con la fuente con rotación produce fisuras en su superficie y también hace que las estructuras presenten separaciones y vacíos entre sí. La muestra SA-4 permite ver mejor las

estructuras mencionadas. A partir del análisis de las imágenes SEM y el uso de un programa de manejo de imágenes, obtuvimos las dimensiones promedio del tamaño de grano de los depósitos de CdTe (D_{SEM}), que se resumen en la Tabla 6.1. Se encontró un tamaño D_{SEM} de ~ 148 nm para la muestra SA-0 y un valor de ~ 193 nm para la muestra SA-1. Además, se observa una disminución en los tamaños de los granos para las películas SA-2, SA-3 y SA-4, respectivamente. A partir de las imágenes de sección transversal se observa que el modo GLAD combinado con la fuente de rotación favorece la formación de estructuras CdTe columnares verticales tridimensionales largas y bien definidas. Trabajos previos han informado del crecimiento de estructuras columnares inclinadas usando GLAD utilizando un sustrato estacionario o una configuración especial para rotar el sustrato [48,192].

Hay informes de crecimientos de estructuras columnares verticales utilizando un sustrato con rotación para otros materiales diferentes al CdTe [193]. Al comparar las muestras SA-2, SA-3 y SA-4, se observa que esta última presentó un aumento en su porosidad. Al comparar las imágenes de AFM para las muestras SA-0 y SA-1 observamos que la rotación disminuye el número de estructuras en forma de montaña en la superficie de la película y también modifica su forma y altura. Al aumentar α el número de estructuras en forma de montaña aumentan, pero con dimensiones más pequeñas, distribuidas uniformemente sobre la superficie. La Figura 6.4 muestra que la razón de depósito disminuye de 1.8 a 0.45 $\mu\text{m}/\text{min}$ a medida que aumenta el ángulo de GLAD.

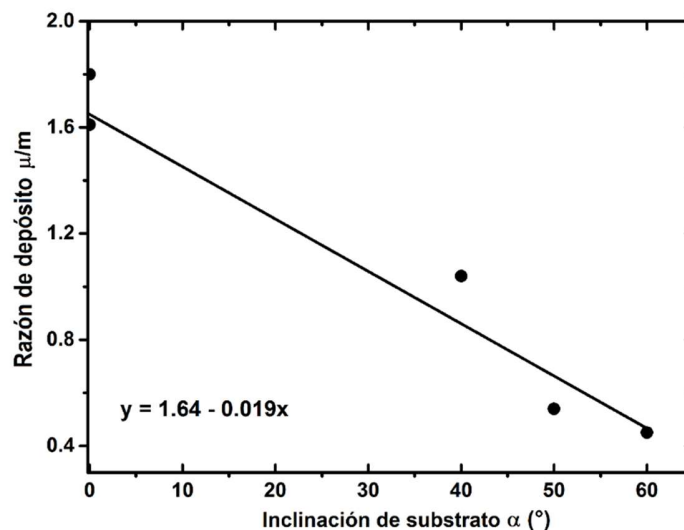


Figura 6.4 razón de depósito en función de la inclinación de sustrato.

La Figura 6.5 muestra los espectros XRD para el primer grupo de películas. Los picos de difracción observados para todas las muestras corresponden a la fase de CdTe cúbica con una orientación preferencial (111). Todos los picos se desplazan hacia la derecha con respecto a la posición del estándar de polvo de CdTe ($2\theta=23.75^\circ$) [194], como evidencia de una compresión [175], que se confirma por la disminución en el parámetro de celda unitaria en comparación con el valor estándar para el CdTe (6.481 Å) [194]. Los parámetros estructurales tales como el FWHM, tamaños de cristalito (D) y parámetro de red (a) se resumen en la Tabla 6.1. Por ejemplo, la muestra SA-3 exhibe un pico de difracción con un FWHM para el pico (111) de Bragg de 390.4 segundos de arco. La muestra SA-4 mostró la presencia del pico (311), quizá debido a su alto ángulo de inclinación (60°). El pico antes mencionado cambia a valores más altos de 2θ (46.55°) en comparación con el valor estándar del CdTe. Estos picos han sido reportados previamente en otros trabajos sobre CdTe depositado sobre sustrato de vidrio por GLAD [48]. El parámetro de red para una fase cúbica y la distancia interplanar (d) se calcularon usando la ley de difracción de Bragg [175]. El tamaño D se calculó a partir del plano (111) usando la ecuación de Scherrer (ecuación 4.2) [85].

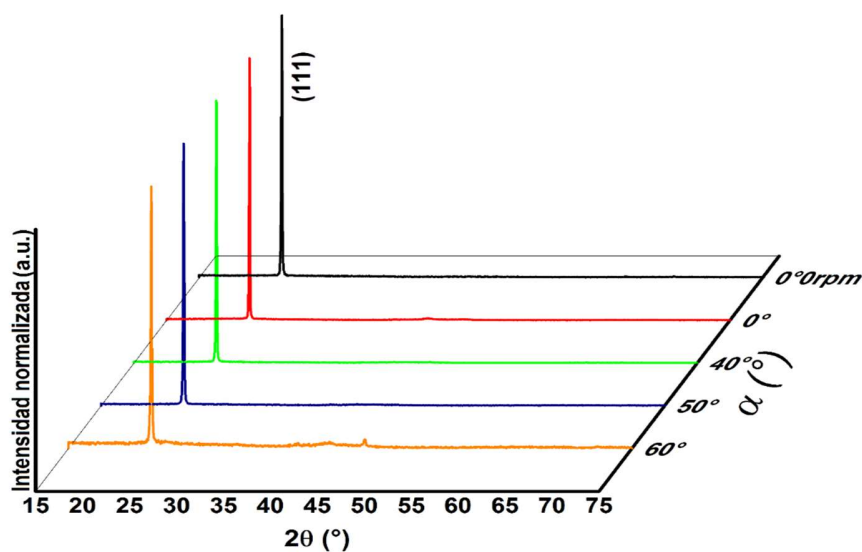


Figura 6.5 difractograma XRD normalizado para los crecimientos de películas delgadas de CdTe con un ángulo de flujo incidente, todas con una rotación de sustrato de 55 rpm y de 40 rpm para la fuente, excepto para 0° con 0 rpm.

Los valores de FWHM_{111} , tamaño de grano y cristalito para todas las muestras se resumen en la Tabla 6.1. Al comparar las muestras SA-0 y SA-1 observamos que SA-1 aumentó el valor de D_{XRD} , mientras que el aumento de α produce una disminución gradual en el valor de D_{XRD} . Al comparar estos resultados con los obtenidos de las imágenes SEM notamos que para $\alpha = 0^\circ$ el $D_{\text{SEM}} \sim 2D$. Para

SA-2, SA-3 y SA-4 los valores de D_{SEM} observados están cercanos a los valores de D_{XRD} calculados, lo que sugiere que las columnas están formadas por un apilamiento vertical de cristalitos.

TABLA 6.1 Parámetros de crecimiento y estructurales de las películas delgadas de CdTe con y sin rotación de sustrato con diferentes ángulos α .

Muestra*	α (°)	D_{SEM} (nm)	Espesor (μm)	Razón de depósito ($\mu\text{m}/\text{min}$)	2θ (°)	FWHM (seg arco)	d (Å)	a (Å)	D_{XRD} (nm)
SA-0	0	~148	~4.50	1.80	23.77	379.11	3.739	6.476	~77
SA-1	0	~193	~4.03	1.61	23.82	314.96	3.731	6.462	~93
SA-2	40	~84	~2.60	1.04	23.78	359.72	3.737	6.473	~81
SA-3	50	~82	~1.37	0.54	23.78	390.04	3.737	6.473	~75
SA-4	60	~75	~1.14	0.45	23.81	450.39	3.731	6.462	~65

*todas las muestras fueron depositadas con $\Omega=40$ rpm. Las muestras SA-1 hasta SA-4 se obtuvieron con $\omega=55$ rpm y solamente SA-0 con $\omega=0$

La Figura 6.6 presenta los espectros de transmitancia de las películas obtenidas de CdTe en el rango de 550 a 1100 nm. Todos los espectros presentan franjas de interferencia para longitudes de onda mayores a su borde de absorción, evidencia de una uniformidad de espesor de las películas depositadas [195]. En el rango de longitudes de onda de 300-700 nm, todas las muestras presentaron valores de transmitancia muy bajos, ya que el 99% de la luz se absorbe cuando atraviesa una película CdTe con un espesor del orden de 1 μm [196], que es el caso de nuestras muestras (Tabla 6.1). Para las muestras SA-3 y SA-4 la transmitancia se incrementa para 700 nm. Las demás muestras aumentaron para 800 nm. También se observa que los bordes de absorción se desplazan hacia valores de longitud de onda más bajos al aumentar α esto implica que un cierto porcentaje de la luz es transmitido desde la película. Inferimos que se debe a la dispersión de la luz desde las estructuras columnares. Comparando las muestras SA-0 y SA-1 notamos que la rotación del sustrato aumenta la transmitancia promedio de las muestras de CdTe. Otros autores han reportado que la rotación del sustrato afecta en gran medida las propiedades ópticas tales como espectros de transmitancia e índice de refracción para películas delgadas de CdTe [48]. Consideramos que la cristalinidad podría ser usada para explicar las propiedades ópticas de las muestras de CdTe depositadas sin ángulo GLAD, es decir, SA-0 y SA-1. Una alta calidad cristalográfica se relaciona con un material con pocos defectos, que a su vez podría dar como

resultado un mayor valor de transmitancia [197]. La Tabla 6.1 muestra que SA-1 presenta un tamaño de cristalito más alto que SA-0, lo que significa que la rotación del sustrato da como resultado una mejora de la cristalinidad para las muestras de CdTe depositadas. Además, la mejora en la cristalinidad al aumentar el tamaño del grano y reducir el estrés ha demostrado mejorar la transmitancia de las nanoestructuras [198]. La porosidad de la capa es el factor principal que consideramos que explica las propiedades ópticas de las muestras de CdTe obtenidas utilizando rotación de sustrato en diferentes ángulos GLAD. Los poros pequeños y los vacíos atómicos en bulto son la causa habitual de porosidad en películas delgadas estándar [199]. Las imágenes transversales de SEM muestran un claro aumento en la porosidad cuando el depósito de las películas CdTe se realiza utilizando un ángulo en GLAD. Esto produce la aparición de pequeños huecos y vacíos en ciertas regiones de las estructuras, que se hacen más anchos para los crecimientos con los valores más altos de α (SA-3 y SA-4). Esta composición de nanoestructuras individuales podría actuar como centros de dispersión de la luz, lo que resulta en la absorción de la luz y, por lo tanto en reducción de la transmitancia óptica. Las imágenes de SEM transversales muestran que SA-1 presenta una estructura densa sin porosidad. La estructura densa evita el atrapamiento de la luz debido a la estructura densamente compactada; esto produce un valor de transmitancia más alto para SA-1 en comparación con aquellas muestras crecidas usando diferentes valores α . En trabajos previos para otras nanoestructuras, a saber, nanobarras de AZO verticales, se espera que una separación bien definida de las nanobarras actúe como una trampa de luz en la capa de nanoestructura y, por lo tanto, produzca una alta absorción y una transmitancia reducida [200].

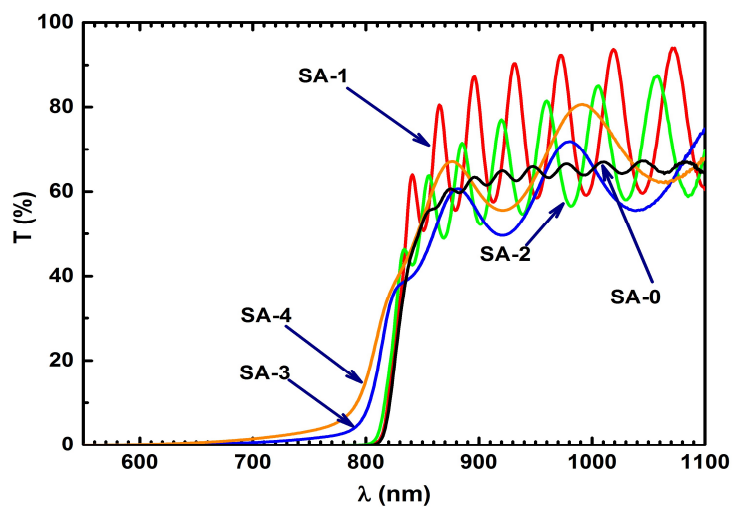


Figura 6.6 Espectro de transmitancia para el primer grupo de películas delgadas de CdTe.

En el cálculo de E_g para las películas delgadas de CdTe fue utilizada de nuevo la relación de Tauc [91], considerando transiciones directas. En la Figura 6.7 se gráfica esta relación para las muestras de CdTe. Los valores calculados de E_g para las muestras SA-0 y SA-4 fueron 1.51 y 1.52 eV respectivamente, y el valor promedio para el resto de muestras esta en el rango de $E_g = (1.51 \pm 0.02)$ eV, que concuerda con los reportados previamente a temperatura ambiente [201].

Un análisis de los valores de cola de banda (E_0) obtenidos a 300 K de la región exponencial debajo del E_g mostró que para las películas sin inclinación los resultados obtenidos fueron 19.9 y 19.4 meV, que son similares a trabajos reportados para capas de CdTe con pequeños límites de grano [176]. A medida que α aumenta, el valor de E_0 también aumenta, tal como se muestra en la Figura 6.8 El parámetro de cola de banda está directamente relacionado con defectos internos del material depositado, como trampas de superficie, defectos de fuente-grano y límites de grano [202].

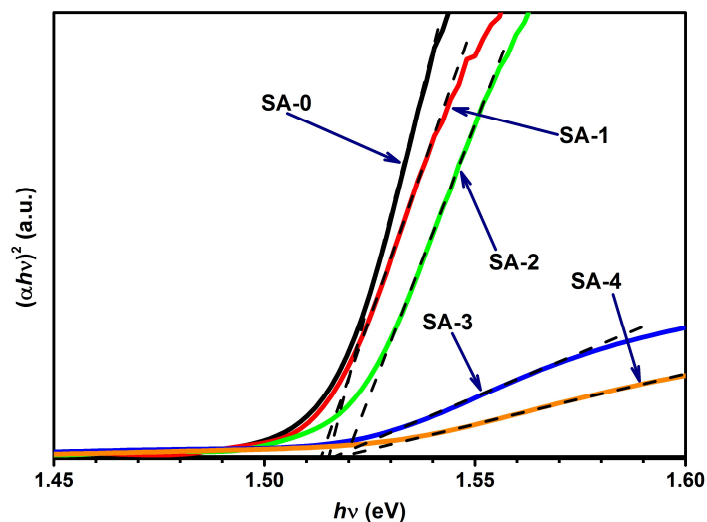


Figura 6.7 Gráfica de Tauc para las películas de CdTe con crecimiento a diferentes ángulos de depósito.

El E_g en un semiconductor generalmente se ve afectado por el desorden de la densidad de dislocación en los límites de grano, desviaciones estequiométricas, el efecto de tamaño cuántico y el cambio en la orientación preferencial [203]. Nuestras muestras presentaron algunos de los comportamientos descritos anteriormente, y el aumento en E_0 podría explicarse a partir del desorden que aumenta evidenciado por la presencia de fisuras observadas en imágenes SEM, que inducen un aumento en el número de defectos superficiales, así como número de superficies libres debido a la presencia de grietas.

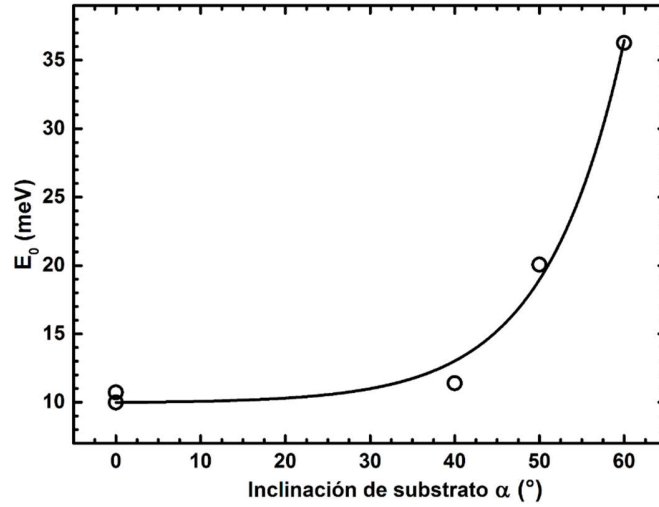


Figura 6.8 Comportamiento del parámetro de cola de banda E_0 como función de la inclinación del sustrato.

Para las muestras sin rotación de sustrato las imágenes transversales de SEM (Figura 6.9) permiten apreciar que la estructura de las películas está constituida por nanocolumnas inclinadas, con la inclinación del sustrato (β). Las imágenes transversales y de superficie muestran que las películas son densas, sin grietas y sin porosidades. Las grietas observadas en las imágenes transversales fueron causadas por el corte mecánico durante la preparación de la muestra. Para el sustrato no inclinado $\alpha = 0^\circ$ y $\omega = 0$, se observó que no está muy definida una estructura columnar, aunque en la imagen superficial se aprecia una estructura policristalina con un tamaño de grano aleatorio. En la Figura 6.10 se muestra el comportamiento del ángulo de inclinación de nanocolumnas, α , en función del ángulo de inclinación β del sustrato, que es consecuencia del efecto de sombreado durante el proceso de crecimiento [48,204]. El ángulo de inclinación de la nanocolumna no sigue los comportamientos empíricos informados previamente en función de la inclinación del sustrato [48], pero si presenta un aumento. Un ajuste exponencial que describe la relación de β como función de α , está dada por la expresión:

$$\beta = -0.769^\circ + 0.869^\circ \exp\left(\frac{\alpha - 2.46^\circ}{19.93^\circ}\right) \quad (6.1)$$

Imágenes superficiales de SEM muestran granos con formas esféricas. La Fig. 6.11 muestra que el espesor de la película disminuye a medida que aumenta el ángulo de inclinación β de la nanocolumna. A partir del procesamiento de imágenes SEM, se obtuvieron el tamaño de grano y el diámetro de nanocolumnas D_{SEM} , el ángulo de inclinación β de la nanocolumna, el espesor de la

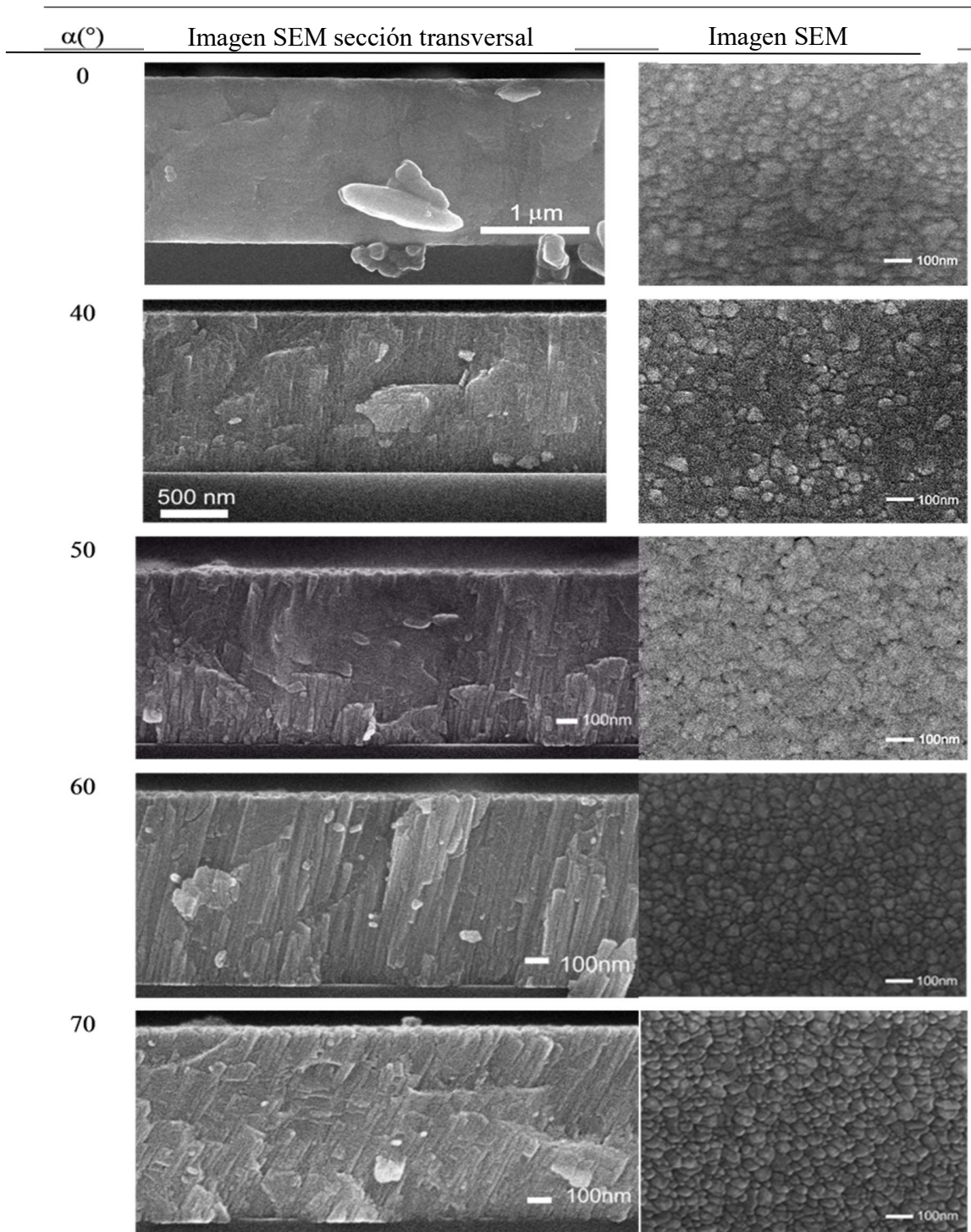


Figura 6.9 Imágenes SEM de las películas con $\omega=0$ y con diferente ángulo de inclinación del sustrato (α).

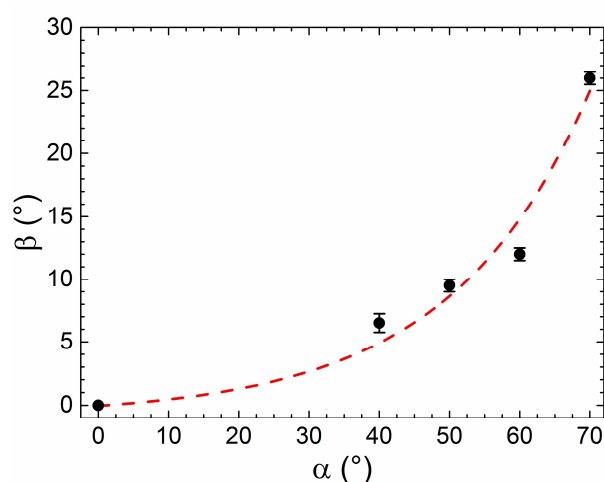


Figura 6.10 Inclinación de las nanocolumnas β de CdTe como función del ángulo de inclinación del sustrato(α).

película (t) y la velocidad de depósito γ de las muestras, el error en la estimación de β fue de aproximadamente 1° . La estimación de tamaño de grano a partir de las imágenes SEM superficial fue realizada mediante el cálculo del área promedio del grano contando el número de granos observados en un área específica y considerando las superficies de los granos como círculos. Este método y la medición del ancho de las nanocolumnas de SEM transversales generaron un error aproximado de 9%. El tamaño de grano y diámetro nanocolumnar obtenido de imágenes de SEM son muy similares a lo observado en la fig. 6.12. Esto indica que las nanocolumnas que forman las películas están constituidas por granos apilados en la dirección de crecimiento de la columna. Estos resultados se incluyen en la Tabla 6.2.

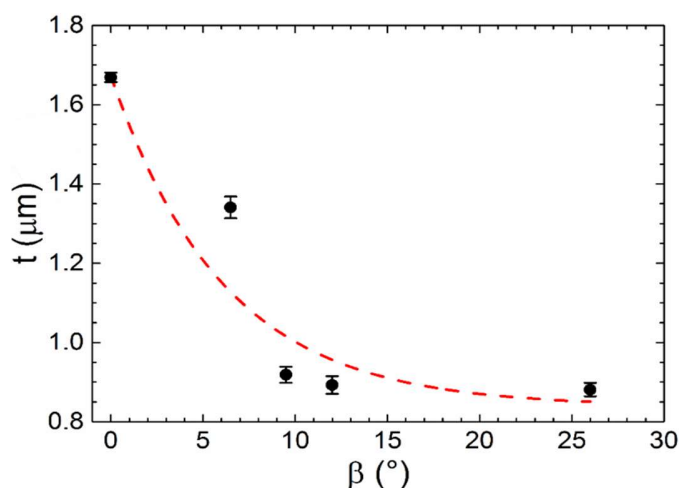


Figura 6.11 Espesor de las películas como función del ángulo de inclinación de las nanocolumnas. La línea punteada representa una tendencia.

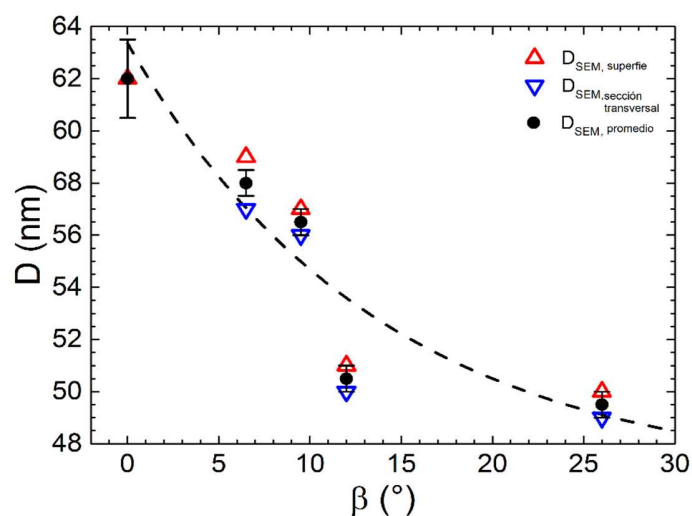


Figura 6.12 Comportamiento del tamaño de grano y diámetro de las nanocolumnas como función del ángulo de inclinación β de la nanocolumna. La línea punteada indica una tendencia.

Tabla 6.2. Datos obtenidos del análisis morfológico de las películas de CdTe.

Muestra α (°)	β (°)	D_{SEM} superficie (nm)	D_{SEM} perfil (nm)	t (μm)	γ ($\mu\text{m}/\text{min}$)
0	0	62	-	1.669	0.68
40	6.5	59	57	1.341	0.54
50	9.5	57	56	0.919	0.37
60	12	51	50	0.893	0.37
70	26	50	49	0.881	0.35

Los difractogramas de las Figuras 6.13 a) y 6.13 b) muestran un crecimiento preferencial en la orientación (111) de las películas de CdTe, aunque también se pueden apreciar picos de baja intensidad (221) y (311) y un pico pequeño en 42° . El pico pequeño puede indicar la presencia de material amorfo. Los difractogramas corresponden a la estructura cúbica del zinc blenda. El pico (111) fue ajustado con una función Voigt y se obtuvieron la posición angular centrada en el pico, 2θ y el FWHM. Es notable que el componente gaussiano W_G en la función de ajuste Voigt tuvo mayor contribución que el componente Lorentziano W_L . La contribución de Gauss fue casi completa en el caso del sustrato no inclinado. Al comparar con el patrón de difracción de referencia [205] el pico (111) se desplaza hacia ángulos de difracción mayores, que aumenta a medida que

aumenta el ángulo oblicuo de las nanocolumnas. Este desplazamiento angular es signo de compresión. Las Figuras 6.14 (a) y 6.14 (b) muestran las gráficas de la posición angular máxima (111) y el FWHM como funciones de los ángulos de inclinación de las nanocolumnas, respectivamente. La posición del pico (111) es comparado con el patrón de difracción estándar 2θ en la Figura 6.14 (a). El comportamiento 2θ se puede considerar lineal y se describe mediante la expresión:

$$2\theta = 23.765^\circ + 0.00268 \beta. \quad (6.2)$$

El desplazamiento del pico (111) hacia ángulos mayores que del estándar indica que la película se encuentra en estado de compresión. Este fenómeno ha sido asociado a la falta de estequiometría por las vacancias de Cd. Por lo tanto, un exceso de Te está presente y como consecuencia hay telururo intersticial, Te_i , Te_{Cd} , ya reportado por otros autores [206,207]. La energía de formación de Te_{Cd} es menor que la vacancia de Cd en condiciones ricas en Te [208] y puede competir con V_{Cd} , que es la causa de la conductividad eléctrica de tipo p en el CdTe. Sin embargo, favorecido por la alta movilidad de Te, Te_{Cd} formaría nano clústers de Te o centros de precipitación, probablemente de carácter metálico debido a su carácter anfótero después de unirse a Te vecinos más cercanos. Ambos defectos, Te_i y Te_{Cd} favorecen la conductividad eléctrica de tipo p y la compresión de la red.

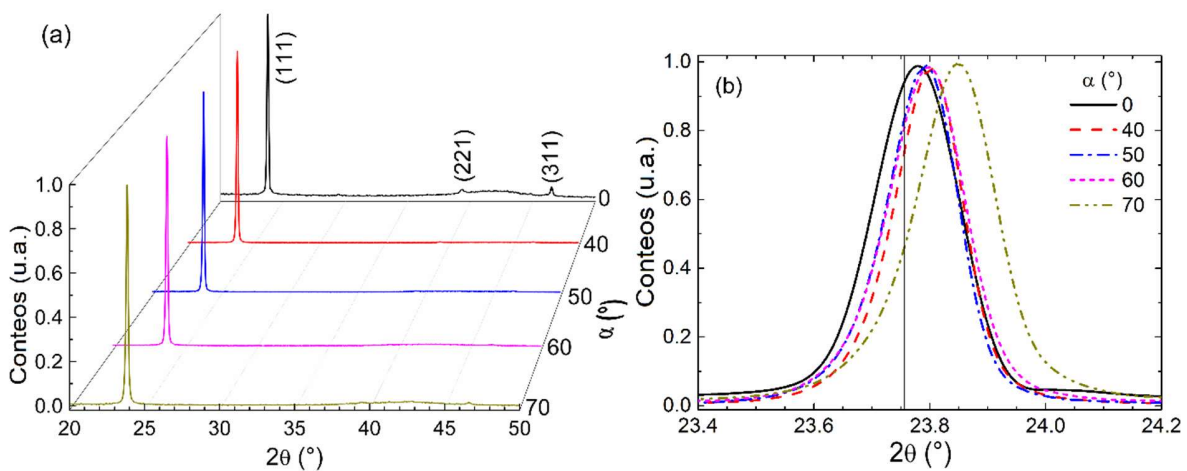


Figura 6.13 Difractograma normalizado de las películas de CdTe (a) y comparación de los picos (111) para diferentes inclinaciones de sustrato (b).

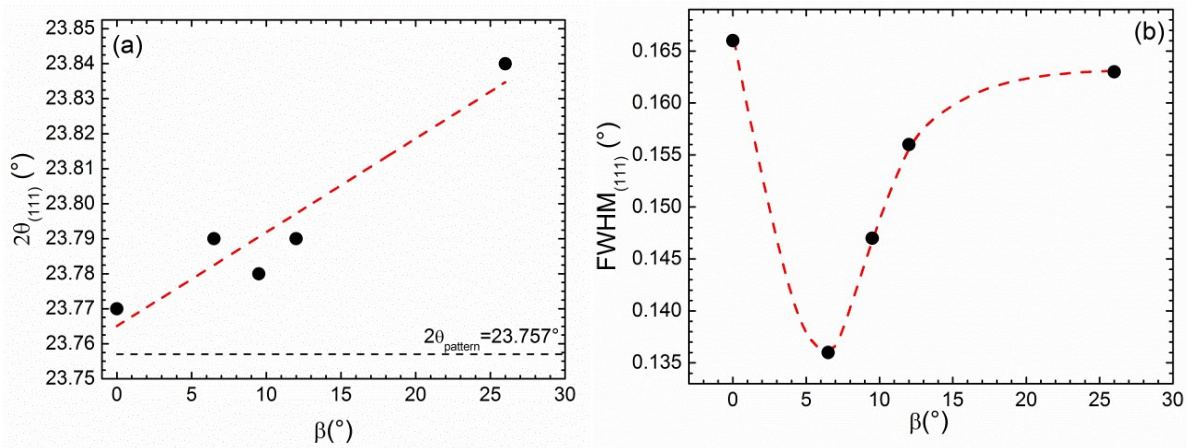


Figura 6.14 Ángulo (2θ) (a) y FWHM (b) del pico (111) como función del ángulo de inclinación de las nanocolumnas (β).

El parámetro de red $a_{(111)}$, con el ángulo de Bragg para el pico (111) fue calculado de la Ecuación (5.4) del Capítulo 5. La Fig. 6.15 a) muestra el comportamiento del parámetro de red como una función lineal de la inclinación de nanocolumna dada por la expresión $\alpha(\beta) = 0.6477 \text{ nm} - 6.82 \times 10^{-4} \beta \frac{\text{nm}}{\circ}$. Con un error estándar de $\Delta a \approx \pm 2 \times 10^{-4} \text{ nm}$. La comparación de los parámetros de red con la del valor estándar demuestra la contracción de la red

La deformación de la red o distorsión fue calculada de la expresión:

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (6.3)$$

donde $a_0 = 0.6481 \text{ nm}$ es el parámetro de red de la referencia [205]. El ancho integral de la distribución no uniforme de las micro tensiones ε_μ viene dada por la expresión [175,207]:

$$\varepsilon_\mu = \frac{W_G}{4 \tan \theta} \quad (6.4)$$

El valor de FWHM se rige por la tensión no uniforme, por tamaño de partícula o ambos. En este caso, aunque un cambio en el tamaño del cristal es observado, no sigue el comportamiento del FWHM. Entonces es posible considerar que la variación de FWHM está muy influenciada por una deformación no uniforme. En rigor, el FWHM está influenciado por la contribución del ensanchamiento instrumental FWHM [172]. Sin embargo, como FWHM es una constante para el pico de difracción estudiado, no afecta significativamente el comportamiento, por lo que es posible

no considerarlo. El comportamiento de la distribución de deformación en función del ángulo de inclinación de la nanocolumna se representa gráficamente en la Fig. 6.15 b). Los valores resultantes del análisis de difracción se muestran en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Parámetros estructurales para las películas de CdTe.

α (°)	2θ (°)	FWHM (°)	W_G (°)		a (nm)	D (nm)	ε_{zz} (10^{-3})	ε_{μ} (10^{-3})
Referencia	23.7581	-	-	-	0.6481	-	-	
0	23.78	0.166	0.155	0.02	0.648	49	-0.78	3.21
40	23.79	0.136	0.099	0.06	0.647	60	-1.61	2.05
50	23.78	0.147	0.199	0.046	0.647	55	-1.19	2.47
60	23.79	0.156	0.126	0.052	0.647	52	-1.49	2.61
70	23.84	0.163	0.142	0.082	0.646	50	-3.56	2.94

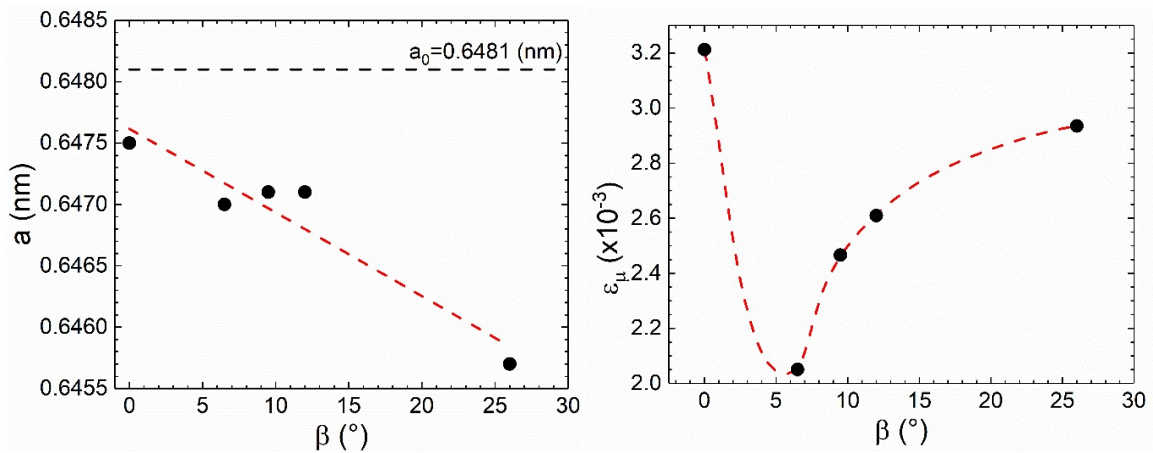


Figura 6.15 Variación del parámetro de red a , del CdTe (a) y deformación (b) como función del ángulo de inclinación de la nanocolumna.

El tamaño de cristalito D fue determinado a partir de la ecuación de Scherrer (Ecuación 4.2). para el pico (111), indicando que los granos están formados por cristalitos. Para las películas que se crecieron sin inclinación de sustrato el tamaño del cristalito es mayor que los que se crecieron con inclinación, lo cual puede inducir variaciones en la distribución de micro tensión en el grano.

La Fig. 6.16 a) muestra los espectros de transmisión de las películas CdTe. En la región por debajo de 750 nm, la transmisión es baja, lo que corresponde a la región del borde de absorción. La transmisión más allá de 850 nm está fuertemente modulada por interferencia y está en el rango de

50% a 80%. La Fig. 6.16 b) muestra los perfiles de absorción de películas de CdTe. El E_g fue determinado a partir del método de Tauc mencionado anteriormente, como se muestra en el recuadro de la Fig. 6.16 b). En la Tabla 6.4, están tabulados estos parámetros. Los resultados trazados en la Figura 6.17 a) muestran que E_g disminuye bastante entre el sustrato inclinado a 40° y el no inclinado en $\Delta E_g \approx 8$ meV. El parámetro de cola de banda E_0 , que caracteriza el desorden, se estimó a partir de las regiones exponenciales [176] de los perfiles de absorción que están alrededor y debajo de 1.5 eV y están graficados en la Figura 6.17 b). El comportamiento del parámetro de cola de banda se ajustó linealmente en función de la inclinación de la nanocolumna, donde se observa una tendencia evidente a aumentar a medida que β aumenta y se describe por

$$E_0 = 32.64 \text{ meV} + 0.726 \beta \frac{\text{meV}}{^\circ} \quad (6.5)$$

representado como una línea discontinua. Sin embargo, teniendo en cuenta el comportamiento de E_g en función de β , trazamos una segunda línea punteada de doble punto con el único objetivo de sugerir otra tendencia que incluya el parámetro de cola de banda para $\beta = 40^\circ$. En la Fig. 6.17 (b) E_0 para $\beta = 40^\circ$ parece ser un punto fuera del comportamiento lineal, pero la Fig. 6.17 c) demuestra que este punto está realmente en el comportamiento lineal de las películas con estructura de nanocolumnas inclinadas y no es una desviación. El parámetro de cola de banda E_0 aumenta de $\alpha = 0$ a 70° concuerda con el aumento de la deformación integral de tensión (integral strain) obtenida de la difracción de rayos X. Esto está asociado a la deformación de la red debido a defectos de Te_i , Te_{Cd} y V_{Cd} .

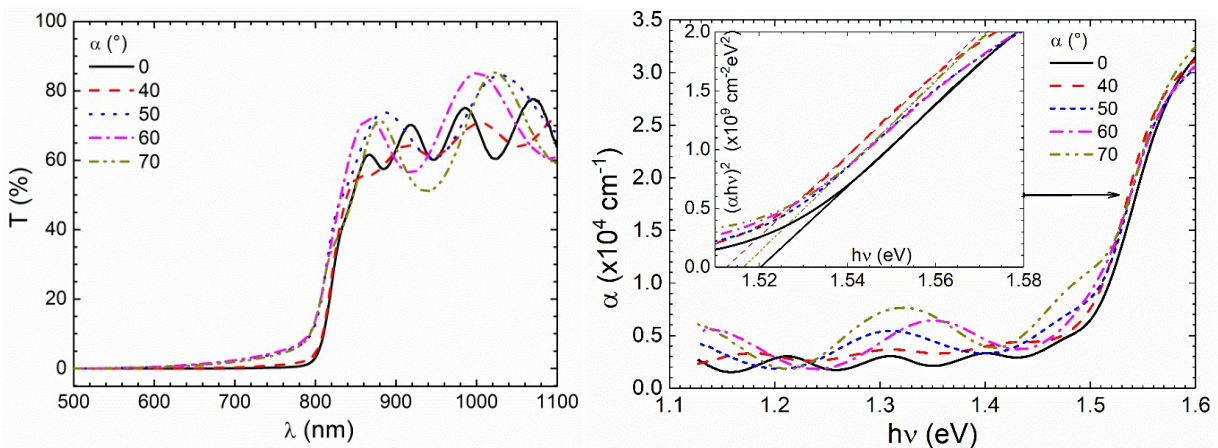


Figura 6.16 Espectro de transmiencia (a) y absorbancia (b) para las películas de CdTe.

Tabla 6.4. Valores de la energía de banda prohibida y parámetro de cola de banda obtenidos para las películas de CdTe.

α ($^{\circ}$)	β ($^{\circ}$)	E_g (eV)	E_0 (meV)
0 $^{\circ}$	0	1.520	34
40 $^{\circ}$	6.5	1.512	33
50 $^{\circ}$	9.5	1.513	42
60 $^{\circ}$	12	1.514	43
70 $^{\circ}$	26	1.516	51

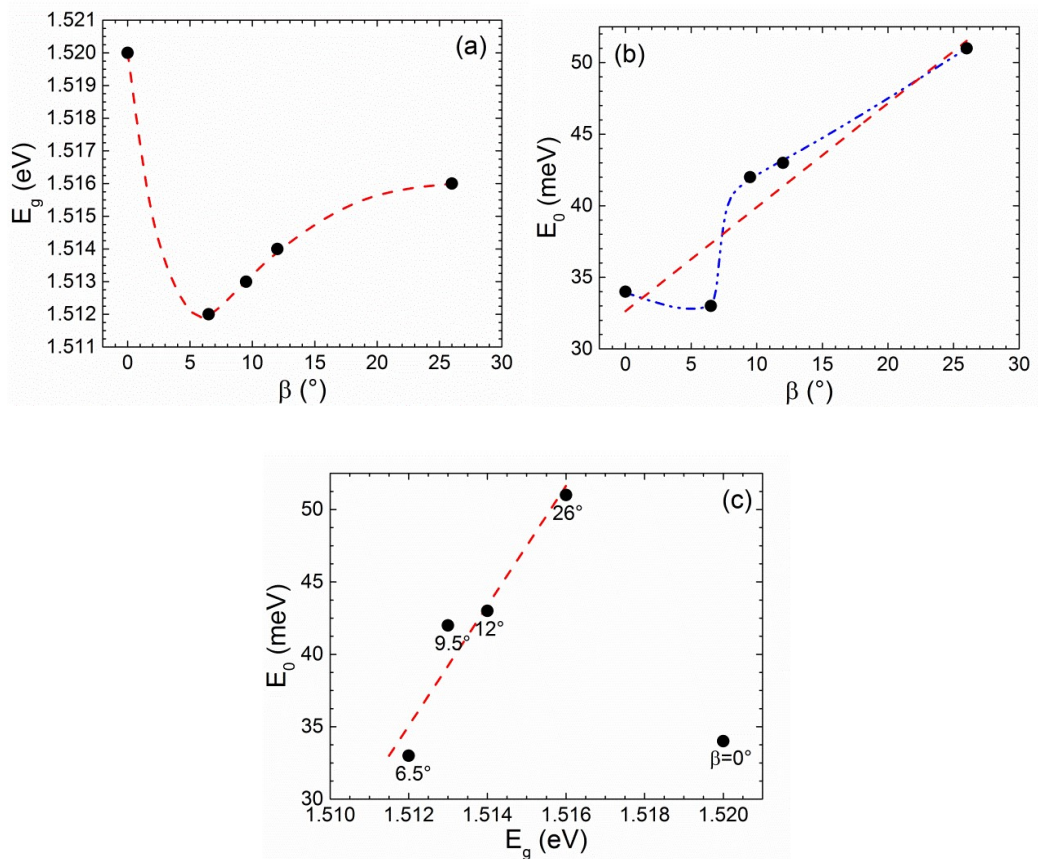


Figura 6.17 Comportamiento de la energía de banda prohibida(a), parámetro de cola de banda (b) como función de la inclinación β de las nanocolumnas y comportamiento del parámetro de cola de banda vs energía de banda prohibida (c) para el CdTe. La línea punteada representa una tendencia.

Es de destacar que el comportamiento de E_g es muy similar al de FWHM, ambos como funciones del ángulo de inclinación de las nanocolumnas, aunque ambas variables se obtuvieron mediante técnicas y procesamientos muy diferentes. Los índices de refracción en función de la inclinación

de las nanocolumnas se estimaron a partir del valor medio a $\lambda = 1000$ nm mediante el método de las envolventes superior e inferior de los espectros de transmisión en la región de baja absorción, y utilizando la Ecuación (3.4). La Figura 6.18 presenta el índice de refracción resultante para $\lambda = 1000$ nm. Nótese que n disminuye drásticamente desde las películas de nanocolumnas no inclinadas hasta las que tienen un ángulo de inclinación de 40° . Para una inclinación mayor de las nanocolumnas, el índice de refracción aumenta, pero suavemente.

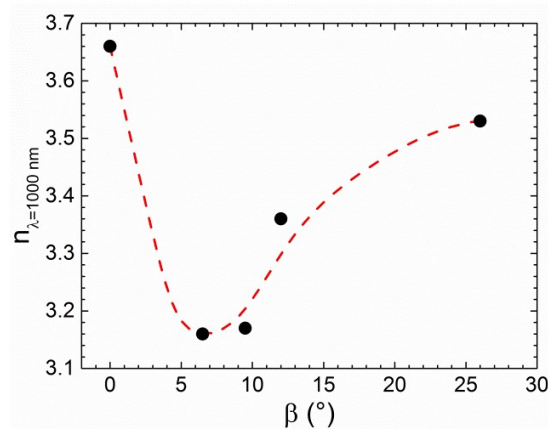


Figura 6.18. Comportamiento del índice de refracción en $\lambda=1000$ nm como función del ángulo de inclinación de las nanocolumnas para el CdTe.

Otros autores han reportado que la compresión causa una disminución en la energía de banda prohibida y viceversa [209]. La relación entre E_g y ϵ ha sido descrita mediante una función lineal $E_g(\epsilon) = E_{g0} + \alpha_d \epsilon$ [210] donde el gap E_{g0} es la energía no tensionada y $\alpha \approx 1.235$ eV [211] es el potencial de deformación para el CdTe. Sin embargo, no encontramos un comportamiento lineal de la energía de banda prohibida en función de la deformación máxima. En primer lugar, tuvimos en cuenta el peso del componente en el ajuste de Voigt del pico (111). Si el ensanchamiento del pico responde a un ajuste lorentziano, se debe al tamaño del cristal, pero si el ajuste es gaussiano, el ensanchamiento del pico presenta una distribución de micro tensión [172]. En nuestras películas, el ajuste máximo fue prácticamente gaussiano para las muestras sin inclinación de sustrato, y ambas funciones complementan el ajuste de pico (111) en las películas depositadas con inclinación de sustrato, aunque el componente gaussiano tenía mayor peso y contribuía más al FWHM. Esos hechos indican que se puede aplicar la aproximación de Stokes-Wilson [212], pero el FWHM se rige por la superposición de las distribuciones de tamaño y microtensión [213]. La distribución de ensanchamiento establece un margen alrededor del parámetro de red central y cambia con la

inclinación de las nanocolumnas. Por lo tanto, el comportamiento de la energía de banda prohibida se relaciona con la tensión de la red dada por las dimensiones de la celda unitaria, pero también está vinculada a las causas del ensanchamiento del pico, que está gobernado principalmente por microtensión, aunque el tamaño coherente también influye. Ambas contribuciones constituyen la amplitud de distribución integral del ancho ε_μ , dada por la superposición de ambas distribuciones. Estos factores dividen el comportamiento de la energía de banda prohibida de la dependencia lineal simple de la tensión media. Se encontró un comportamiento similar en el índice de refracción. Es de apreciar que las gráficas rompen con el orden de β y los comportamientos responden a la relación de la energía de banda prohibida y al índice de refracción al ancho integral como se muestra en las Figuras 6.19 (a) y 6.19 (b). Usamos un ajuste exponencial para describir la dependencia de ε_μ con E_g y n , que dio:

$$E_g = 1.512 \text{ eV} + 7.253 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{\varepsilon_\mu - 0.00202}{4.807 \times 10^{-4}}\right) \text{ eV} \quad (6.6)$$

y

$$n = 2.928 + 4.4 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{\varepsilon_\mu + 0.00144}{9.082 \times 10^{-4}}\right) \quad (6.7)$$

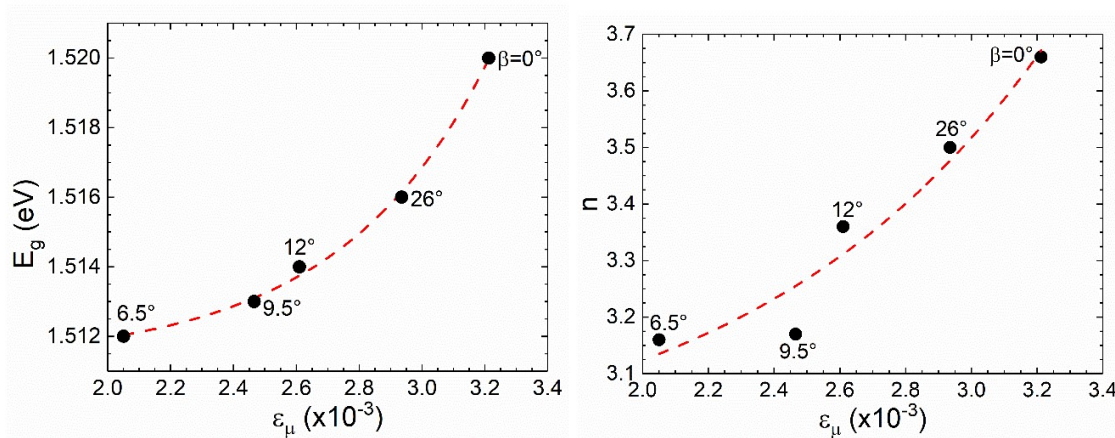


Figura 6.19 Comportamiento de la energía de banda prohibida (a) y el índice de refracción (b) como función de la distribución de tamaño-microestres.

Las ecuaciones muestran que existe una mayor dependencia del índice de refracción en la distribución integral del ancho ε_μ que la de la energía de banda prohibida. Ambas expresiones indican los valores asintóticos para una mínima dispersión de deformación, por ejemplo, $E_{g0} = 1.511 \text{ eV}$, que está de acuerdo con la energía de banda prohibida para el CdTe en bulto, y $n_0 =$

2.928. Estos resultados abren la posibilidad de modificar propiedades ópticas por medio de ingeniería de tensión.

La Figura 6.18 muestra que el índice de refracción disminuye bruscamente para una diferencia de $\Delta n \approx 0.5$, cuando el sustrato está inclinado 4° . Para inclinaciones mayores del sustrato, el ángulo de refracción de nuevo aumenta en $\Delta n \approx 0.36$. Los índices de refracción concuerdan con informes previos en los que se utilizó la técnica OAD [48,214]. Es posible observar que la tendencia es similar a la de la energía de banda prohibida, lo que induce a suponer que la variación del índice de refracción podría estar relacionada con la misma causa de la variación de energía de banda prohibida, como se observa en la Figura 6.17 a), y de forma similar al ancho del pico de difracción representado en la Fig. 6.14 b). Estas variaciones pueden ser aprovechadas en dispositivos optoelectrónicos, como celdas solares de película delgada con interfaz CdS / CdTe. Por otra parte, se puede lograr una reducción de la reflexión de la luz en la interfaz CdTe / CdS reduciendo la diferencia entre los índices de refracción de ambos materiales. Un cálculo simple usando la expresión [215]:

$$R = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2 \quad (6.8)$$

Donde n_1 and n_2 son los índices de refracción de las interfaces de los materiales, mostrando que en una interfase de CdS-CdTe donde el índice de refracción del CdTe con valor más bajo que obtuvimos generó una reducción en el valor de $R \approx 5\%$ a $R \approx 2\%$. Además, en una capa de CdTe homogénea, la luz viaja a través de ella hasta que se absorbe. Sin embargo, el índice de refracción puede cambiarse dentro del mismo CdTe absorbente a partir del cambio de la estructura de CdTe. Cambiando el índice de refracción de $n_{\max} \cong 3.66$ a $n_{\min} \cong 3.15$ dentro de la capa CdTe apropiada se puede lograr una reflexión interna de $R \approx 0.5\%$ de tal manera que la luz reflejada pueda ser absorbida más cerca de la interfaz CdS-CdTe, que reduce la probabilidad de trampas de electrones o recombinación durante su transporte a la interfaz. Además, la disminución de la energía de banda prohibida favorece la recolección de la luz.

CONCLUSIONES

Capas delgadas de CdS

- Películas delgadas de CdS nanoestructuradas columnarmente fueron depositadas sobre sustratos de vidrio mediante una nueva versión de la fuente en la técnica de sublimación en espacio cerrado.
- Las películas de CdS depositadas presentaron una distribución uniforme sobre el sustrato con altura de ~ 200 nm y diámetros de ~ 30 nm, una única fase de estructura tipo wurtzita hexagonal con una orientación preferencial (002) y un índice de refracción entre ~ 1.4 y ~ 2.4 .

Capas delgadas de AZO

- Películas delgadas de AZO se depositaron mediante la técnica de erosión catódica RF con magnetrón sobre sustratos flexibles de triacetato de celulosa y sustratos de vidrio, obteniendo similitud en sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas.
- Se depositaron películas delgadas de AZO mediante la técnica GLAD y el equipo de erosión catódica RF con magnetrón sobre sustratos vidrio, obteniéndose arreglos nanocolumnares verticales y con ángulos de inclinación, mediante el ajuste y cambio de los valores del ángulo de inclinación α y la velocidad de rotación del sustrato ω .
- De las películas nanoestructuradas de AZO se obtuvieron valores ajustables tanto de su energía de banda prohibida (desde ~ 3.45 hasta ~ 3.64 eV) como de su índice de refracción en $\lambda = 700$ (~ 1.4 hasta ~ 1.72), lo que permitiría mediante ajustes en los valores de α y ω realizar ingeniería de estas dos propiedades.

Capas delgadas de ITO

- Se obtuvieron películas delgadas nanoestructuradas de ITO mediante la técnica OAD y el equipo de erosión catódica con magnetrón RF sobre sustratos vidrio, los arreglos nanocolumnares presentaron un ángulo de inclinación diferente, en función del ángulo de depósito.

- Mediante un proceso de recocido a 250°C en aire a las películas depositadas de ITO, se obtuvo un mejoramiento en sus propiedades cristalográficas, en fase cúbica respecto al In_2O_3 .
- De las películas nanoestructuradas de ITO y con recocido se obtuvieron valores ajustables tanto de su energía de banda prohibida (desde ~3.58 hasta ~3.95 eV) como de su índice de refracción en $\lambda = 800$ (~1.4 hasta ~2.1), lo que permitiría mediante ajustes en los valores de α y de temperatura de recocido realizar ingeniería de estas dos propiedades.

Capas delgadas de CdTe

- Se crecieron una variedad de películas de CdTe con estructuras nano-columnares tridimensionales, tanto verticales como inclinadas, con espesores de algunas micras, mediante una versión modificada de la técnica de sublimación de espacio cerrado.
- Las propiedades morfológicas y ópticas de las películas de CdTe con rotación de sustrato y fuente se ven afectadas por la variación del ángulo de incidencia del flujo de CdTe α , pero aun así todas estas películas cristalizaron en una fase cúbica zinc blenda y presentaron una orientación preferencial en el plano (111). Los valores de E_g son muy cercanos a los valores del CdTe estándar (~1.50 eV), pero para las películas obtenidas sin rotación de sustrato la inclinación de las nanocolumnas presenta un aumento angular a medida que aumenta la inclinación del sustrato.

Para concluir, se realizaron crecimientos de películas nanoestructuradas de AZO, ITO, CdS y CdTe en las que se realizaron ajustes en su morfología, mediante una apropiada selección de parámetros específicos, para así obtener a selección estructuras columnares verticales, inclinadas y zig-zag, para con ello modificar los valores de sus propiedades, como por ejemplo la energía de banda prohibida y el índice de refracción, que se podrían aprovechar en múltiples aplicaciones en fotovoltaica y optoelectrónica para mejoramiento de dispositivos, sensores, celdas solares y muchos otros.

Referencias

- [1] L. B. Freund, S. Suresh, *Thin Films Materials: Stress, Defect Formation, and Surface Evolution*, Cambridge University Press. (2003).
- [2] D.-H. Kim, M.-R. Park, G.-H. Lee, Preparation of high quality ITO films on a plastic substrate using RF magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 927–931.
- [3] S. Elmas, S. Korkmaz, Deposition of Al doped ZnO thin films on the different substrates with radio frequency magnetron sputtering, *Journal of Non-Crystalline Solids* 359 (2013) 69–72.
- [4] A. Barranco, A. Borrás, A. R. González-Elipe, A. Plamero, Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices, *Progress in Materials Science* 76 (2016) 59-153.
- [5] C.G. Granqvist, A Hultåker, Transparent and conducting ITO films: new developments and applications, *Thin Solid films* 411 (2002) 1-5.
- [6] K. Werner, K. Schuegraf, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques, Principles, Methods, Equipment and Applications*, Notes Publications, 2002.
- [7] José Alfredo Marín Romero, crecimiento por depósito de láser pulsado y caracterización de películas de ZnO no dopadas y dopadas con Al, Tesis de maestría en Físico-química, CINVESTAV IPN Mérida, 2012.
- [8] K. Ellmer, A. Klein., B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer, 2008.
- [9] L. Gong, J. Lu, Z. Ye, Transparent and conductive Ga-doped ZnO films grown by RF magnetron sputtering on polycarbonate substrates, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010) 937–941.
- [10] R.N. Joshi, V. P. Singh, J. C. Clure, Characteristics of indium tin oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 257 (1995) 32–35.
- [11] Y. S. Park, M. S. Seo, J. S. Kim, J. Lee, The effect of substrate temperature on Al-doped ZnO characteristics for organic thin film transistor applications, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 5136–5140.
- [12] J. H. Yun, E. S. Cha, B. T. Ahn, H. S. Kwon, E. A. Al-Ammar, Performance improvement in CdTe solar cells by modifying the CdS/CdTe interface with a Cd treatment, *Current Applied Physics* 14 (2014) 630-635.
- [13] H. Li, X. Liu, Improved performance of CdTe solar Cells with CdS treatment, *Solar Energy* 115 (2015) 603-612.
- [14] M. Elbar, S. Tobbeche, A. Merazga, Effect of top-cell CGS thickness on the performance of CGS/CIGS tandem solar cell, *Solar Energy* 122 (2015) 104-112.

- [15] Y. Zhou, T. Taima, T. Miyadera, T. Yamanari, M. Kitamura, K. Nakatsu, Y. Yoshida, Glancing Angle Deposition of Copper Iodide Nanocrystals for Efficient Organic Photovoltaics, *Nano Letters* 12 (2012) 4146-4152.
- [16] Tao An, Xiaofang Deng, Yuxin Gao, Shujie Liu, Chunyue Dou, Jinning Ju, Preparation of highly hydrophobic CeO₂ films using glancing angle deposition, *Materials Letters* 216 (2018) 147-149.
- [17] A. Anders, S.H.N. Lim, K.M. Yu, J. Anderson, J. Rosén, M. McFarland, J. Brown, High quality ZnO: Al transparent conducting oxide films synthesized by pulsed filtered cathodic arc deposition, *Thin Solid Films* 518 (2010) 3313–3319.
- [18] V.V. Skorokhod, A.V. Ragulya, I.V. Uvarova, *Physico-Chemical Kinetics in Nanostructured Systems*, *academperiodica, Kid* (2001).
- [19] V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, New dimensionality classifications of nanostructures, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 40 (2018) 2521-2525.
- [20] J. M. Kephart, R. M. Geisthardt, W. S. Sampath, Optimization of CdTe thin-film solar cell efficiency using a sputtered, oxygenated CdS window layer, *Progress in Photovoltaics Research Applications* 23 (2015) 1484–1492.
- [21] José Montero Amenedo, Óxido de estaño dopado con antimonio y otros materiales relacionados con la conversión y ahorro de energía, Tesis Doctoral, Universidad Computense de Madrid, 2013.
- [22] Carlos Eduardo Castaño Londoño, Efectos ópticos especiales de los recubrimientos de dióxido de titanio sobre mica, Tesis Maestría en Ingeniería Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia, 2009.
- [23] Enrique Adrián de Atocha Martin Tovar, Propiedades estructurales morfológicas y optoelectrónicas de películas delgadas de óxido de zinc preparadas por RF Sputtering, Tesis de Licenciatura Ingeniería Física, Universidad autónoma de Yucatán, Mérida, 2010.
- [24] José Guadalupe Quiñones Galván, Síntesis y caracterización de películas delgadas de la aleación Si_{1-x-y}Ge_xC_y depositadas mediante ablación láser, tesis de maestría, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, 2008.
- [25] J. Britt, C. Ferekides, Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency, *Applied Physics Letters* 62 (1993) 2851-2852.
- [26] Jesús Miguel Sánchez Barricarte, Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente, Trabajo académico dirigido, Universidad de Zaragoza, 2006.
- [27] K. Seshan, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques, Principles, Methods, Equipment and Applications*, Noyes Publications, William Andrew publishing, New York, USA, 2002.

- [28] S. Sarkar, S.K. Pradhan, Tailoring of optical and wetting of sputter deposited silica thin films by glancing angle deposition. *Applied Surface Science* 290 (2014) 509-513.
- [29] Z. Li, Y. Zhu, Q. Zhou, J. Ni, Z.n Zhang, Photocatalytic properties of TiO₂ thin films obtained by glancing angle deposition, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2766–2770.
- [30] X. Xiao, G. Dong, C. Xu, H. He, H. Qi, Z. Fan, J. Shao, Structure and optical properties of Nb₂O₅ sculptured thin films by glancing angle deposition, *Applied Surface Science* 255 (2008) 2192–2195.
- [31] K. R. Khedir, G. K. Kannarpady, H. Ishihara, J. Woo, C. Ryerson, A. S. Biris, Morphology control of tungsten nanorods grown by glancing angle RF magnetron sputtering under variable argon pressure and flow rate, *Physics Letters A* 374 (2010) 4430–4437.
- [32] S. Wang, X. Fu, G. Xia, J. Wang, J. Shao, Z. Fan, Structure and optical properties of ZnS thin films grown by glancing angle deposition, *Applied Surface Science* 252 (2006) 8734–8737.
- [33] S. Chena, J. Liang, Y. Mo, D. Luo, S.i Jiang, Onset of shadowing-dominated growth of Ag films in glancing angle deposition: Kinetic Monte Carlo simulation, *Applied Surface Science* 264 (2013) 552–556.
- [34] Q. Zhou, Z. Li, J. Ni, Z. Zhang, A Simple Model to Describe the Rule of Glancing Angle Deposition, *Materials Transactions*, 52 (2011) 469-473.
- [35] N. Jie, Z. Yu, Z. Qin, Z. Zhengjun, Morphology in-Design Deposition of HfO₂ Thin Films, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 3458–3460.
- [36] J. W. Leem, J. S. Yu, Glancing angle deposited ITO films for efficiency enhancement of a-Si:H/ μ c-Si:H tandem thin film solar cells, *Optics Express* 19 (2011) 258-269.
- [37] M. M. Hawkeye, M. T. Taschuk, M. J. Brett, *Glancing Angle Deposition of Thin Films: Engineering the Nanoscale* (John Wiley & Sons, Ltd, 2014).
- [38] M.L. Kuo, D.J. Poxson, Y.S. Kim, F.W. Mont, J.K. Kim, E.F. Schubert, S.Y. Lin, Realization of a near-perfect antireflection coating for silicon solar energy utilization, *Optics Letters* 33 (2008) 2527–2529.
- [39] J.Q. Xi, M.F. Schubert, J.K. Kim, E.F. Schubert, M. Chen, S.Y. Lin, W. Liu, J.A. Smart, Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection, *Nature Photonics* 1 (2007) 176–179.
- [40] Y.J. Park, K.M.A. Sobahan, C.K. Hwangbo, Wideband circular polarization reflector fabricated by glancing angle deposition, *Optics Express* 16 (2008) 5186–5192.
- [41] G.K. Kannarpady, R. Sharma, B. Liu, S. Trigwell, C. Ryerson, A.S. Biris, Silane decorated metallic nanorods for hydrophobic applications, *Applied Surface Science* 256 (2010) 1679–1682
- [42] X. Yan, D.J. Poxson, J. Cho, R.E. Welsler, A.K. Sood, J.K. Kim, E.F. Schubert, Enhanced Omnidirectional Photovoltaic Performance of Solar Cells Using Multiple-Discrete-Layer Tailored-and Low-Refractive Index Anti-Reflection Coatings, *Advanced Functional Materials* 23 (2012) 583-590.

- [43] Y.P. Zhao, S.H. Li, S.B. Chaney, S. Shanmukh, J.G. Fan, R.A. Dluhy, W. Kisaalita, J., Designing nanostructures for sensor applications *Journal of Electronic Materials* 35 (2006) 846–851.
- [44] K. Robbie, C. Sit, M.J. Brett, Advanced techniques for glancing angle deposition, *Journal of Vacuum and Science Technology B* 16 (1998) 1115.
- [45] F.C. Akkari, M. Kanzari, B. Rezig, Growth and properties of the CuInS₂ thin films produced by glancing angle deposition, *Materials Science and Engineering: C* 28 (2008), 692-696.
- [46] T. Vicsek *Fractal growth phenomena*, World Scientific (2nd ed.) (1992).
- [47] D.X. Ye, Y.P. Zhao, G.R. Yang, Y.G. Zhao, G.C. Wang, T.M. Lu, Manipulating the column tilt angles of nanocolumnar films by glancing-angle deposition, *Nanotechnology* 13 (2002) 615.
- [48] F. H. Siyanaki, H. R. Dizaji, M. H. Ehsani, S. Khorramabadi, The effect of substrate rotation rate on physical properties of cadmium telluride films prepared by a glancing angle deposition method, *Thin Solid Films* 577 (2015) 128–133.
- [49] J.M. Nieuwenhuizen, H.B. Haanstra. Microfractography of thin films, *Philips Technical Review* 27 (1966) 87–91.
- [50] R. N. Tait, T. Smy, M. J. Brett, Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films, *Thin Solid Films* 226 (1993) 196–201.
- [51] R. Alvarez, C. Lopez, J. Parra, V. Rico, A. barranco, Nanocolumnar growth of thin films deposited at oblique angles: Beyond the tangent rule, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 32 (2014) 041802.
- [52] R. Álvarez, L. Gonzalez, P. Romero, V. Rico, J. Cotrino, A. R. Gonzalez, A. Palmero, Theoretical and experimental characterization of TiO₂ thin films deposited at oblique angles, *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (2011) 385302.
- [53] S. Wang, G. Xia, H. He, K. Yi, J. Shao, Z. Fan, Structural and optical properties of nanostructured TiO₂ thin films fabricated by glancing angle deposition, *Journal of Alloys and Compounds* 431 (2007) 287–291.
- [54] E. Jiménez-Piqué, L. González-García, V.J. Rico, A.R. González-Elípe, Nanoindentation of nanocolumnar TiO₂ thin films with single and stacked zig-zag layers, *Thin Solid Films* 550 (2014) 444–449.
- [55] Claudia Vázquez Vera, Estudio de la estructura CdS/CdTe, Tesis de maestría. Especialidad de Física Aplicada, Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional-Unidad Mérida (2013) Yucatán, México.
- [56] S. Morita, F. J. Giessibl, E. Meyer, R. Wiesendanger, E. Meyer, *Noncontact Atomic Force Microscopy*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 1995.
- [57] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, second edition, A Wiley-Interscience publications, New York, 1998.

- [58] Kittel Charles, Introduction to Solid State Physics, 8a edition, John Wiley & Sons, 2005.
- [59] T.-D. Nguyen, E. Sierra, H. Eguiraun, E. Lizundia, Iridescent cellulose nanocrystal films: the link between structural colour and Bragg's law, *European Journal of Physics* 39 (2018) 045803.
- [60] D. Snigurenko, XPS study of arsenic doped ZnO grown by Atomic Layer Deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 582 (2013) 294-597.
- [61] J. H. Scofield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8 (1976) 129-137.
- [62] D. Briggs, J. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, IM-Publications, United Kingdom, 2003.
- [63] Enrique Adrián de Atocha Martin Tovar, Preparación y caracterización de películas delgadas de ZnO para su uso en estructuras vidrio/ITO/ZnO/CdS, Tesis Maestría Físico-química, CINVESTAV IPN Mérida, 2013.
- [64] L. J. Van der Pauw, A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shapes, *Philips Research Reports* 13 (1958) 1-9.
- [65] L. J. Van der Pauw, A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape, *Philips Research Reports*, 20 (1958) 220-224.
- [66] E. H. Hall, On a New Action of the Magnet on Electrical Current, *American Journal of Mathematics* 3 (1879) 287-292.
- [67] S. C. Moulzolf, D. J. Frankel, R. J. Lad, In situ four-point conductivity and Hall Effect apparatus for vacuum and controlled atmosphere measurements of thin film materials, *Review of Scientific Instruments* 73 (2002) 2325.
- [68] L. Ma, Y. Chen, Z. Wei, H. Cai, F. Zhang, X. Wu, Facile method to prepare CdS nanostructure based on the CdTe films, *Applied Surface Science* 349 (2015) 740–745.
- [69] H. A. Mohamed, Optimized conditions for the improvement of thin films CdS/CdTe solar cells, *Thin Solid Films* 589 (2015) 72-78.
- [70] J.-F. Han, C. Liao, L. M. Cha, T. Jiang, H. M. Xie, K. Zhao, M-P. Besland, TEM and XPS studies on CdS/CIGS interfaces, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75 (2014) 1279-1283.
- [71] S. Lee, E. S. Lee, T. Y. Kim, J. S. Cho, Y. J. Eo, J. H. Yun, A. Cho, Effect of annealing treatment on CdS/CIGS thin film solar cells depending on different CdS deposition temperatures, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 141 (2015) 299-308.
- [72] D. Kim, Y. P. Kim, Y. Choi, Y. S. Park, J. Lee, Optical and structural properties of sputtered CdS films for thin film solar cell applications, *Material Research Bulletin* 69 (2015) 73-78.

- [73] L. R. Cruz, W.A. Pinheiro, R. A. Medeiro, C. L. Ferreira, R. G. Dhere, J. N. Duenow, Influence of heat treatment and back contact processing on the performance of CdS/CdTe thin film solar cells produced in a CSS in-line system, *Vacuum* 87 (2013) 45-49.
- [74] E. Yücel, S. Kahraman, The effects of coumarin additive on the properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition, *Ceramics International* 41 (2015) 4726-4734.
- [75] F. Lisco, P. M. Kaminski, A. Abbas, K. Bass, J.W. Bowers, G. Claudio, M. Losurdo, G. M. Walls, The structural properties of CdS deposited by chemical bath deposition and pulsed direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 582 (2015) 323-327.
- [76] S. Yilmaz, the investigation of spray pyrolysis grown CdS thin films doped with fluorine atoms, *Applied Surface Science* 357 (2015) 873-879.
- [77] C. Zhang, H. Huo, Y. Li, B. Li, Y. Yang, Preparation of helical CdS nanotubes using a sol-gel transcription approach, *Materials Letters* 102 (2013) 50-52.
- [78] M. A. Baghchesara, R. Yousefi, M. Cheraghizade, F. Jamali-Sheini, A. Saáedi, Photocurrent application of Zn-doped CdS nanostructures grown by thermal evaporation method, *Ceramics International* 42 (2016) 1891–1896.
- [79] G.X. Liang, P. Fana, Z. H. Zheng, J. T Luo, D. P. Zhanga, H. M. Chen, P. J. Cao, Room-temperature preparation and properties of cadmium sulfide thin films by ion-beam sputtering deposition, *Applied Surface Science* 273 (2013) 491– 495.
- [80] J. L. Cruz-Campa, D. Zubia, CdTe thin film growth model under CSS conditions, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 15–18.
- [81] S. N. Alamri, The growth of CdTe thin film by closes pace sublimation system, *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, 200 (2003) 352–360.
- [82] M. Herman, H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status*, Ed. Springer Science & Business Media (2012) Berlin, Germany.
- [83] N. A. Razik, Use of a standard reference material for precise lattice parameter determination of materials of hexagonal crystal structure, *Journal of Materials Science Letters*, 6 (1987) 1443-1444.
- [84] A. K. Zak, W. H. Majid, M. E. Abrishami, R. Yousefi, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods, *Solid State Sciences*, 13 (2011) 251-256.
- [85] E. Bertaud, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, (1968) Birmingham, UK.
- [86] A. Iribarren, E. Hernández-Rodríguez, L. Maqueira, Structural, chemical and optical evaluation of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized by an aqueous solution method, *Materials Research Bulletin*, 60 (2014) 376–381.

- [87] J. Kaur, P. Kumar, T. S. Sathiaraj, R. Thangaraj, Structural, optical and fluorescence properties of wet chemically synthesized ZnO: Pd²⁺ nanocrystals, *International nanoletters* 3 (2013) 1-7.
- [88] R. Ghosh, D. Basak, S. Fujihara, Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, 96 (2004) 2689-2692.
- [89] J. A. Mendez-Gamboa, R. Castro-Rodriguez, I. V. Perez-Quintana, R. A. Medina-Esquivel, A. Martel-Arbelo, A figure of merit to evaluate transparent conductor oxides for solar cells using photonic flux density, *Thin Solid Films*, 599 (2016) 14–18.
- [90] R. C. Nagiri, S. D. Yambem, Q. Lin, P. L. Burn, P. Meredith, Room-temperature tilted-target sputtering deposition of highly transparent and low sheet resistance Al doped ZnO electrodes, *Journal Materials Chemistry C*, 3 (2015) 5322-5331.
- [91] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics*, 15 (1966) 627-637.
- [92] M. S. Kim, K. G. Yim, J-S- Son, Effects of Al Concentration on Structural and Optical Properties of Al-doped ZnO Thin Films, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33 (2012) 1235-1239.
- [93] B. G. Prevo, Y. Hwang, O. D. Velev, Convective Assembly of Antireflective Silica Coatings with Controlled Thickness and Refractive Index, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 3642-3651.
- [94] D. Xu, Z. Deng, Y. Xu, J. Xiao, C. Liang, P. Zhiliang, C. Sun. An anode with Aluminum doped of zinc oxide thin films for organic light emitting devices. *Physics Letters A* 346 (2005) 148-152.
- [95] Y. M. Lu, W. S. Hwang, W.Y. Liu, J. S. Yang, Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering, *Materials Chemistry and Physics* 72 (2001) 269–272.
- [96] E. Fortunato, D. Brida, I. Ferreira, H. Aguas, P. Nunes, R. Martins, Production and characterization of large area flexible thin film position sensitive detectors, *Thin Solid Films* 383 (2001) 310–313
- [97] L.Y. Lin, M. C. Jeong, D. E. Kim, J. M. Myoung, Micro/nanomechanical properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2547–2552.
- [98] M. Berginski, J. Hüpkes, M. Schulte, G. Schöpe, H. Stiebig, B. Rech, M. Wuttig, The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 1–11.
- [99] S. Y. Chang, Y. C. Hsiao, Y. C. Huang, Preparation and mechanical properties of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 5416-5420.
- [100] Yang Yang, *Polymer Electroluminescent Devices*, *MRS Bulletin* 22 (1997) 31-38.
- [101] S. Mandal, R.K. Singha, A. Dhar, S.K. Ray, Optical and structural characteristics of ZnO thin films grown by rf magnetron sputtering, *Materials Research Bulletin* 43 (2007) 244–250.

- [102] Z. L. Pei, X. B. Zhang, G. P. Zhang, J. Gong, C. Sun, R. F. Huang, L. S. Wen, Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 497 (2006) 20–23.
- [103] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira, R. Martins, Characterization of aluminium doped zinc oxide thin films deposited on polymeric substrates, *Vacuum* 64 (2002) 233–236
- [104] O. A. Fouad, A. A. Ismail, Z. I. Zaki, R. M. Mohamed, Zinc oxide thin films prepared by thermal evaporation deposition and its photocatalytic activity, *Applied Catalysis B Environmental* 62 (2006) 144–149.
- [105] H. Kim, A. Piqué, J. S Horwitz, H Murata, Z.H Kafafi, C. M Gilmore, D. B Chrisey, Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices, *Thin Solid Films* 377–378 (2000) 798–802.
- [106] D. Kim, I. Yun, H. Kim, Fabrication of rough Al-doped ZnO films deposited by low pressure chemical vapor deposition for high efficiency thin film solar cells, *Current Applied Physics* 10 (2010) 459–462.
- [107] Y. S. Kim, W. P. Tai, Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol-gel process, *Applied Surface Science* 253 (2007) 4911–4916.
- [108] O. Kluth, G. Schöpea, B. Rech, R. Menner, M. Oertel, K. Orgassa, H.W. Schock, Comparative material study on RF and DC magnetron sputtered ZnO:Al films, *Thin Solid Films* 502 (2006) 311–316.
- [109] X. Wang, Y. Zhang, The effects of UV radiation on the structure and properties of AZO thin films deposited on quartz glass by magnetron sputtering, *Materials Letters* 188 (2017) 257–259.
- [110] M. A. Kaid, A. Ashour, Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science* 253 (2007) 3029–3033.
- [111] S. Fernandez, F. B. Naranjo, Optimization of aluminum-doped zinc oxide films deposited at low temperature by radio-frequency sputtering on flexible substrates for solar cell applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010) 157–163.
- [112] D. Song, Effects of rf power on surface-morphological, Structural and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide films by magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 254 (2008) 4171–4178.
- [113] L. Wei, M. Ruixin, S. Wei, K. Bo, W. Zhongliand, Properties of doped ZnO transparent conductive thin films deposited by RF magnetron sputtering using a series of high quality ceramic targets, *Rare Metals* 27 (2008) 32–35.
- [114] D. H. Zhang, T. L. Yang, J. Ma, Q. P. Wang, R. W. Gao, H. L. Ma, Preparation of transparent conducting ZnO:Al films on polymer substrates by r. f. magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 158 (2000) 43–48.

- [115] K. Vanheusden, W. L. Warren C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders, *Journal of Applied Physics* 79 (1996) 7983.
- [116] C. W. Litton, D. C. Reynolds, T. C. Collins, *Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications*, First Edition ©2011 John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-51971-4.
- [117] I. Gonzalez-Valls, M. Lira-Cantu, Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review, *Energy & Environmental Science* 1 (2009) 19–34.
- [118] D. Mudusu, K. R. Nandanapalli, S. R. Dugasani, S. H. Park, C. W. Tu, Zinc Oxide Nanorods Shielded with an Ultrathin Nickel Layer: Tailoring of Physical Properties, *Scientific Report* 6 (2016) 28561.
- [119] D. C. Look, B. Claflin, Ya. I. Alivov, S. J. Park, The future of ZnO light emitters, *Physica Status Solidi A* 201 (2004) 2203-2212.
- [120] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek, A. V. Rodina, Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO, *Physica Status Solid B* 241 (2004) 231-260.
- [121] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto, Optically pumped lasing of ZnO at room temperature, *Applied Physics Letters* 70 (1997) 2230-2232.
- [122] D. Inamdar, C. Agashe, P. Kadam, S. Mahamuni, Doping optimization and surface modification of aluminum doped zinc oxide films as transparent conductive coating, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 3871–3877.
- [123] Y. Liu, Q. Li, H. Shao, Properties of ZnO:Al films deposited on polycarbonate substrate, *Vacuum*, 83 (2009) 1435-1437
- [124] N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari, M. Terheggen, L. Vaillant Roca, Comparison of different conducting oxides as substrates for CdS/CdTe thin film solar cells, *Thin Solid Films* 431–432 (2003) 364–368.
- [125] B. Ayachi, T. Aviles, J.-P. Vilcot, C. Sion, Rapid thermal annealing effect on the spatial resistivity distribution of AZO thin films deposited by pulsed-direct-current sputtering for solar cells applications, *Applied Surface Science* 366 (2016) 53-58.
- [126] C. Roldan-Carmona, O. Malinkiewicz, A. Soriano, G. M. Espallargas, A. Garcia, P. Reinecke, T. Kroyer, M. I. Dar, M. K. Nazeeruddine and H. J. Bolink, Flexible high efficiency perovskite solar cells, *Energy And Environmental Science* 7 (2014) 994-997.
- [127] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, Wsxn: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Review of Scientific Instruments* 78 (2007) 1- 8.

- [128] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 16 (1983) 1214-1222.
- [129] Z. Wang, U. Helmersson, P. O. Kall, Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature, *Thin Solid Films* 405 (2002) 50-54.
- [130] S. Ilican, M. Caglar, Y. Caglar, Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-doped ZnO thin films by the envelope method, *Materials Science Poland* 25 (2007) 709–718.
- [131] S. Maensiri, P. Laokul, V. Promarak, Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dehydrate and polyvinyl pyrrolidone, *Journal of Crystal Growth* 289 (2006) 102-106.
- [132] G.J. Fang, D.J. Li, B.L. Yao. Effect of vacuum annealing on the properties of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering, *Physica Status Solidi (A)* 193 (2002) 139-152.
- [133] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. 8a edition, John Wiley & Sons, 2005.
- [134] J. He, B. Tan, Y. Su, S. Yang, Q. Wei. XPS Analysis of ZnO thin Films Obtained by Pulsed Laser Deposition, *Advanced Material Research* 383 (2012) 6293–6296.
- [135] M.L. Grilli, A. Sytchkova, S. Boycheva, A. Piegari, Transparent and conductive Al-doped ZnO films for solar cells applications, *Physica Status Solidi A* 210 (2013) 748–754.
- [136] T. Minami, H. Nanto and S. Tatakata, Highly conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Japanese Journal of Applied Physics* 23 (1984) 280-282.
- [137] E. A. Martín-Tovar, E. Denis-Alcocer, E. Chan y Díaz, R. Castro-Rodríguez, A. Iribarren, Tuning of refractive index in Al-doped ZnO films by rf-sputtering using oblique angle deposition, *Journal of Physics D: Applied Physics* 49 (2016) 295302.
- [138] R. E. Treharne, A. Seymour-Pierce, K. Durose, K. Hutchings, S. Roncallo, D. Lane, Optical design and fabrication of fully sputtered CdTe/CdS solar cells, *Journal of Physics: Conference Series* 286 (2011) 012038.
- [139] Y. Tamar, M. Tzabari, C. Haspel, Y. Sasson, Estimation of the porosity and refractive index of sol-gel silica films using high resolution electron microscopy, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 30 (2014) 246–256.
- [140] Q. Shia, K. Zhou, M. Dai, H. Hou, S. Lin, C. Wei, F. Hu, Room temperature preparation of high performance AZO films by MF sputtering, *Ceramics International* 39 (2013) 1135–1141.
- [141] C. O'Dwyer, C. M. Sotomayor Torres, Epitaxial growth of an antireflective, conductive, graded index ITO nanowire layer, *frontiers in physics, Interdisciplinary Physics* 1 (2013) 1-8.

- [142] Y. J. Jo, C.H. Hong, J. S. Kwak, Improved electrical and optical properties of ITO thin films by using electron beam irradiation and their application to UV-LED as highly transparent p-type electrodes, *Current Applied Physics* 11 (2011) S143–S146.
- [143] E. Parsianpour, D. Raoufi, M. Roostaei, B. Sohrabi, F. Samavat, Characterization and Structural Property of Indium Tin Oxide Thin Films, *Advances in Materials Physics and Chemistry* 7 (2017) 42-57.
- [144] A. Hongsingthong, I. A. Yunaz, S. Miyajima, M. Konagai, Preparation of ZnO thin films using MOCVD technique with D₂O/H₂O gas mixture for use as TCO in silicon-based thin film solar cells, *Solar Energy Materials and solar cells* 95 (2011) 171–174.
- [145] M. H. Ahn, E. S. Cho, S. J. Kwon, Characteristics of ITO-resistive touch film deposited on a PET substrate by in-line DC magnetron sputtering, *Vacuum* 101 (2014) 221-227.
- [146] V. S. Vaishnav, S. G. Patel, J. N. Panchal, Development of ITO thin film sensor for detection of benzene, *Sensors and Actuators B: Chemical* 206 (2015) 381–388.
- [147] A. R. Rashed, B. Gudulluoglu, H. W. Yun, M. Habib, I. H. Boyaci, S. H. Hong, E. Ozbay, and H. Caglayan, Highly-Sensitive Refractive Index Sensing by Near-infrared Metatronic Nanocircuits, *Scientific Reports UK* 8 (2018) 11457.
- [148] L. G. Daza, V. Canché-Caballero, E. Chan y Díaz, R. Castro-Rodríguez, A. Iribarren, Tuning optical properties of CdTe films with nanocolumnar morphology grown using OAD for improving light absorption in thin-film solar cells, *Superlattices and Microstructures* 111 (2017) 1126-1136.
- [149] S. Manzoor, Z. J. Yu, A. Ali, A. Waqar, K. A. Bush, A. F. Palmstrom, S.F. Bent, M.D. McGehee, Z.C. Holman, Improved light management in planar silicon and perovskite solar cells using PDMS scattering layer, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 59-65 173 (2017) 59-65.
- [150] J.Z. Lau, B.T. Wong, Indium Tin Oxide-Based Selective Emitter for Nano-Gap Thermophotovoltaic Applications, *Journal of Nano Research* 49(2017) 127-148.
- [151] A. Salehi, S. Ho, Y. Chen, C. Peng, H. Yersin, F. So, Highly Efficient Organic Light-Emitting Diode Using A Low Refractive Index Electron Transport Layer, *Advanced Optical Materials* 5 (2017) 1700197.
- [152] M. Schuster, S. Groß, F. Roider, I. Maksimenko, P.J. Wellmann, Tuning Electrical and Optical Properties of Transparent Conductive Thin Films Using ITO and ZnO Nanoparticles, Sol-Gel-ZnO and Ag Nanowires, *International Journal Nanoparticles Nanotech* 3 (2017) 013.
- [153] M. Oh, H.J. Jeong, M.S. Jeong, K. S. Ahn, K.K. Kim, J.H. Ryou, H. Kim, Functional hybrid indium-tin-oxide transparent conductive electrodes for light-emitters, *Journal of Alloys and Compounds* 724 (2017) 813-819.
- [154] I. Khan, M. Bauch, T. Dimopoulos, J. Dostalek, Nanostructured as-deposited indium tin oxide thin films for broadband antireflection and light trapping, *Nanotechnology* 28 (2017) 325201.

- [155] M. J. Alam, D. C. Cameron, Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process, *Thin Solid Films* 378 (2000) 455-459.
- [156] R. Baghi, K. Zhang, S. Wang, L. J. Hope-Weeks, Conductivity tuning of the ITO sol-gel materials by adjusting the tin oxide concentration, morphology and the crystalline size, *Microporous and Mesoporous Materials*. 244 (2017) 258-263.
- [157] H. Cho, Y.-H. Yun, Characterization of indium tin oxide (ITO) thin films prepared by a sol-gel spin coating process, *Ceramics international* 37 (2011) 615-619.
- [158] B. M. Babu, S. Vadivel, High performance humidity sensing properties of indium tin oxide (ITO) thin films by sol-gel spin coating method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017) 2442-2447.
- [159] E.S. Raj, K.L. Choy, Microstructure and properties of indium tin oxide films produced by electrostatic spray assisted vapour deposition process, *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003) 489-492.
- [160] A. Chen, K. Zhu, H. Zhong, Q. Shao, G. Ge, A new investigation of oxygen flow influence on ITO thin films by magnetron sputtering, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 120 (2014) 157-162.
- [161] K. C. Heo, Y. Sohn, J. S. Gwag, Effects of an additional magnetic field in ITO thin film deposition by magnetron sputtering, *Ceramics International* 41 (2015) 617-621.
- [162] A. Lebbad, L. Kerkache, A. Layadi, F. Leroy, B. Alshehri, E. Dogheche, Surface morphology, structural and electrical properties of RF-sputtered ITO thin films on Si substrates, *Bulletin of Materials Science* 41 (2018) 74-78.
- [163] Q. Li, Y. Zhang, L. Feng, Z. Wang, T. Wang, F. Yun, Investigation of the influence of growth parameters on self-catalyzed ITO nanowires by high RF-power sputtering. *Nanotechnology* 29(2018) 165708.
- [164] H.-N. Cui, V. Teixeira, L.-J. Meng, R. Martins, E. Fortunato, Influence of oxygen/argon pressure ratio on the morphology, optical and electrical properties of ITO thin films deposited at room temperature, *Vacuum*, 82(2008) 1507-1511.
- [165] R. Sivakumar, M. Kumar, C. Sanjeeviraja, T. Som, Tuning electro-optical properties of pulsed dc magnetron sputtered indium tin oxide thin films: effects of pulsing frequency and annealing, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017)1409-1418.
- [166] David Canteli Pérez-Caballero, Tratamiento de óxidos conductores transparentes por procesos láser para el desarrollo de células fotovoltaicas de silicio. Tesis Doctoral, Universidad Computense de Madrid, 2015.
- [167] Saraí Vázquez y Parraguirre, Fabricación y caracterización de óxidos conductores transparentes depositados por medio de Sputtering para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos., Tesis de Maestría en Ciencias con especialidad en Óptica, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica,

- 2016, México.
- [168] E. Terzini, P. Thilakan, C. Minarini, Properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering at elevated substrate temperature, *Materials Science and Engineering: B* 77 (2000) 110–114.
- [169] L. R. Cruz, C. Legnani, I. G. Matoso, C. L. Ferreira, H. R. Moutinho, Influence of pressure and annealing on the microstructural and electro-optical properties of RF magnetron sputtered ITO thin films, *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 993–1003.
- [170] Y. Hu, X. Diao, C. Wang, W. Hao, T. Wang, Effects of heat treatment on properties of ITO films prepared by rf magnetron sputtering, *Vacuum* 75 (2002) 183-188.
- [171] JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2003 PCPDFWIN v. 2.4 Chart No. 71-2194.
- [172] E.J. Mittemeijer, U. Welzel, *Modern Diffraction Methods*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013.
- [173] G. K. Williamson, W. H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metallurgica* 1 (1953) 22–31.
- [174] V. D. Mote, Y. Purushotham, B. N. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *Journal of Theoretical and Applied Physics* 6 (2012) 6.
- [175] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Massachusetts, USA, 1956.
- [176] A. Iribarren, R. Castro-Rodríguez, V. Sosa, J.L. Peña, Modeling of the disorder contribution to the band-tail parameter in semiconductor materials *Physical Review B* 60 (1999) 4758-4762.
- [177] L. Ma, Z. Wei, F. Zhang, X. Wu, Synthesis and characterization of high-ordered CdTe nanorods, *Superlattices and Microstructures* 88 (2015) 536-540.
- [178] M. Ashraf, S. S. Hussain, S. Riaz, S. Naseem, Preparation and characterization of ZnCdS and CdTe thin films by PVD for photovoltaic applications, *Materials Today: Proceedings* 2 (2015) 5695 – 5699.
- [179] G. H. Tariq, M. Anis-ur-Rehman, Annealing effects on physical properties of doped CdTe thin films for photovoltaic applications, *Materials Science in Semiconductor Processing* 30 (2015) 665–671.
- [180] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 24 (2016) 3–11.
- [181] A. Y. Shenouda, S. M. El Sayed, Electrodeposition, characterization and photo electrochemical properties of CdSe and CdTe, *Ain Shams Engineering Journal* 6 (2015) 341-346.
- [182] J. S. Wang, Y. H. Tsai, C. W. Chen, Z. Y. Dai, S. C. Tonga, C. S. Yang, C. H. Wud, C.T. Yuan, J. L. Shen, Improving surface smoothness and photoluminescence of CdTe(1 1 1)A on Si(1 1 1) substrates grown by molecular beam epitaxy using Mn atoms, *Journal of Alloys and Compounds* 592 (2014) 53-56.

- [183] S. Singh, R. Kumar, K. N. Sood, Structural and electrical studies of thermally evaporated nanostructured CdTe thin films, *Thin Solid Films* 519 (2010) 1078–1081.
- [184] F. Hosseinpanahi, D. Raoufi, K. Ranjbarhanei, B. Karimi, R. Babaei, E. Hasani, Fractal features of CdTe thin films grown by RF magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 357, (2015), 1843–1848.
- [185] G. Kartopu, L. J. Phillips, V. Barrioz, S. J. C. Irvine, S. D. Hodgson, E. Tejedor, D. Dupin, A. J. Clayton, S. L. Rugen-Hankey, and K. Durose, Progression of metalorganic chemical vapour-deposited CdTe thin-film PV devices towards modules, *progress in photovoltaics* 24 (2016) 283–291.
- [186] P. M. Kaminski, A. Abbas, S. Yilmaz, J. W. Bowers, and J. M. Walls, High rate deposition of thin film CdTe solar cells by pulsed dc magnetron sputtering, *Materials Research Society Advances* 1 (2016) 917-922.
- [187] G. Stechmann, S. Zaefferer, P. Konijnenberg, D. Raabe, C. Gretener, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Buecheler, A. N. Tiwari, 3-Dimensional microstructural characterization of CdTe absorber layers from CdTe/CdS thin film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 151 (2016) 66–80.
- [188] L. G. Daza, R. Castro-Rodríguez, E.A. Martín-Tovar, and A. Iribarren, CdTe films grown using a rotating sublimate vapor effusion source in glancing angle deposition mode, *Materials Science in Semiconductor Processing* 59 (2017) 23–28.
- [189] E. S. Mungan, Y. Wang, S. Dongaonkar, D. R. Ely, R. E. García, and M. A. Alam, *IEEE J. Photovolt.*, From Process to Modules: End-to-End Modeling of CSS-Deposited CdTe Solar Cells 4 (2014) 954-961.
- [190] S. Chander, M.S. Dhaka. Optimization of physical properties of vacuum evaporated CdTe thin films with the application of thermal treatment for solar cells, *Materials Science in Semiconductor Processing* 40 (2015) 708–712.
- [191] Rogelio Mendoza Pérez, Desarrollo de celdas solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico, Tesis de Doctorado, Instituto Politécnico Nacional, México, 2007.
- [192] L. Chen, T.-M. Lu and G.-C. Wang, Incident flux angle induced crystal texture transformation in nanostructured molybdenum films, *Journal of Applied Physics* 112 (2012) 024303.
- [193] Y. Gaillard, V.J Rico, E. Jimenez-Pique and A. R. González-Elipe, Nanoindentation of TiO₂ thin films with different microstructures, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009) 145305.
- [194] Powder Diffraction Data File, Joint Committee of Powder Diffraction Standard, International Center for Diffraction Data, USA Card no.15-0770.
- [195] S. Chandramohan, R. Sathyamoorthy, P. Sudhagar, D. Kanjilal, D. Kabiraj, K. Asokan, Optical properties of swift ion beam irradiated CdTe thin films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5508-5512.
- [196] J. Poortmans, V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*, John Wiley & Sons, 2006.

- [197] S.P. Cao, F. Ye, B. Hou, A.Y. Xu, Aluminum-doped zinc oxide film with gradient property deposited at oblique angle, *Thin Solid Films* 545 (2013) 205-209.
- [198] S. Flickyngerova, M. Netrvalova, P. Sutta, I. Novotny, V. Tvarozek, P. Gaspierik, J. Bruncko, Effects of sputtering power and pressure on properties of ZnO:Ga thin films prepared by oblique-angle deposition, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1233-1237.
- [199] A. Yildiz, H. Cansizoglu, M. Turkoz, R. Abdulrahman, Alaa Al-Hilo, M.F. Cansizoglu, T.M. Demirkan, T. Karabacak, Glancing angle deposited Al-doped ZnO nanostructures with different structural and optical properties, *Thin Solid Films* 589 (2015) 764–769.
- [200] H. Cansizoglu, M.F. Cansizoglu, M. Finckenor, T. Karabacak, Optical absorption properties of semiconducting nanostructures with different shapes, *Advanced Optical Materials* 1(2013) 158-166.
- [201] G. Fonthal, L. Tirado-Mejía, J.I. Marín-Hurtado, H. Ariza-Calderón, J.G. Mendoza-Alvarez, Temperature dependence of the band gap energy of crystalline CdTe, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 579–583.
- [202] A. Iribarren, R. Castro-Rodriguez, F. Caballero-Briones and J. L. Peña Optical and structural evidence of the grain-boundary influence on the disorder of polycrystalline CdTe films, *Applied Physics Letters* 74 (1999) 2977-2980.
- [203] E. Backsiz, B.M. Basol, M. Altunbaş, V. Novruzov, E. Yanmaz, S. Nezir, Effects of substrate temperature and post-deposition anneal on properties of evaporated cadmium telluride films, *Thin Solid Films* 515 (2006) 3079-3084.
- [204] J. W. Leem and Jae Su Yu, Influence of oblique-angle sputtered transparent conducting oxides on performance of Si-based thin film solar cells, *Physica Status Solidi A* 208 (2011) 2220–2225.
- [205] JCPDS-International Centre for Diffraction Data. (2003). PCPDFWIN v. 2.4. Chart 15-0770.
- [206] J. Schick and C. Morgan-Pond, Point defects with lattice distortion in CdTe and HgCdTe, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 8 (1990) 1108-1111.
- [207] R. Yadava, R. Bagai and W. Borle, Theory of Te precipitation and related effects in CdTe Crystals, *Journal of Electronic Materials* 21 (1992) 1001-1016.
- [208] I. Repins, L. Mansfield, A. Kanevce, S. A. Jensen, D. Kuciauskas, S. Glynn, T. Barnes, W. Metzger, J. Burst, Ch.-Sh. Jiang, P. Dippo, S. Harvey, G. Teeter, C. Perkins, B. Egaas, A. Zakutayev, J.-H. Alsmeier, T. Lußky, L. Korte, R. G. Wilks, M. Bär, Y. Yan, S. Lany, P. Zawadzki, J.-S. Park, and S. Wei, Preprint. No. NREL/CP-5J00-65682. NREL (National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO (United States)), 2016.

- [209] M. F. Malek, M. H. Mamat, M. Z. Musa, Z. Khusaimi, M. Z. Sahdan, A. B. Suriani, A. Ishak, I. Saurdi, S. A. Rahman, M. Rusop, Thermal annealing-induced formation of ZnO nanoparticles: Minimum strain and stress ameliorate preferred c-axis orientation and crystal-growth properties, *Journal of Alloys and Compounds* 610 (2014) 575–588.
- [210] L. Huang, S. Lu, P. Chang, K. Banerjee, R. Hellwarth, and J. G. Lu, Structural and optical verification of residual strain effect in single crystalline CdTe nanowires, *Nano Research* 7 (2014) 228–235.
- [211] V. Consonni, G. Rey, J. Bonaimé, N. Karst, B. Doisneau, H. Roussel, S. Renet, and D. Bellet, Synthesis and physical properties of ZnO/CdTe core shell nanowires grown by low-cost deposition methods, *Applied Physics Letters* 98 (2011) 111906.
- [212] A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates – I, *Proceedings of the Physical Society* 56 (1944) 174-181.
- [213] A. Leineweber, E. J. Mittemeijer, Notes on the order-of-reflection dependence of microstrain broadening, *Journal of Applied Crystallography* 43 (2010) 981–989.
- [214] M. H. Ehsani, H. R. Dizaji, S. Azizi, S. F. G. Mirmahalle, F. H. Siyanaki, Optical and structural properties of cadmium telluride films grown by glancing angle deposition, *Physica Scripta* 88 (2013) 025602.
- [215] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 7th ed., Cambridge, University Press, 1999.

Anexo A

Lista de publicaciones

El presente trabajo generó las siguientes publicaciones:

1. **L. G. Daza**, R. Castro-Rodríguez, M. Cirerol-Carrillo, E.A Martín-Tovar, J. Méndez-Gamboa, R. Medina-Esquivel, I. Pérez-Quintana, A. Iribarren. “Nanocolumnar CdS thin films grown by glancing angle deposition from a sublimate vapor effusion source”. *Journal of Applied Research and Technology* 15 (2017) 271-277
2. **L. G. Daza**, R. Castro-Rodríguez, E.A Martín-Tovar, A. Iribarren. “CdTe films grown using a rotating sublimate vapor effusion source in glancing angle deposition mode”. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 59 (2017) 23-28.
3. **L. G. Daza**, V. Canche-Caballero, E. Chan y Díaz, R. Castro-Rodríguez, A. Iribarren, “Tuning optical properties of CdTe films with nanocolumnar morphology grown using OAD for improving light absorption in thin-film solar cells”. *Superlattices and Microstructures*, 111 (2017) 1126-1136
4. **L. G. Daza**, E.A. Martín-Tovar, R. Castro-Rodríguez, “Aluminum-doped zinc oxide thin films deposited on flexible cellulose triacetate substrates prepared by RF Sputtering”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27 (2017) 1563-1571
5. **L. G. Daza**, V. Canché-Caballero, E. Chan y Díaz, R. Castro-Rodríguez, and A. Iribarren, “Strain engineering for modifying optical properties in cdte films grown by css using oblique angle deposition”, *Acta Microscopica*, 26 (2017) 203-204
6. E.A Martín-Tovar, **L.G. Daza**, A.J.R. López-Arreguín, R. Castro-Rodríguez, A. Iribarren. “Effect of substrate rotation speed on the structure and properties of Al-doped ZnO thin films prepared by rf-Sputtering”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27 (2017) 2055-2062.
7. E.A Martín-Tovar, R. Castro-Rodríguez, **L.G. Daza**, J. Méndez-Gamboa, R. Medina-Esquivel, I. Pérez-Quintana, A. Iribarren. “Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by laser ablation using target of ZnO powder mixture with glue”. *Bulletin of Materials Science* 40 (2017) 467-471.

Anexo B

Conferencias

1. Pulsed laser deposition of aluminum doped zinc oxide thin films on flexible substrates, **L.G. Daza**, R. Castro-Rodríguez, XXIII International Materials Research Congress, 17-21 agosto 2014, Poster (Cancún, México).
2. Crecimientos de Películas Delgadas de CdTe por Sublimación de Espacio Cerrado y la Técnica de GLAD Utilizando una Fuente de Efusión con Rotación, **L.G. Daza**, R. Castro-Rodríguez, A. Iribarren. VIII Congreso Nacional de Cristalografía, 23-27 octubre 2016, Poster (Mérida, México)
3. Effect of substrate rotation speed on the structure and properties of Al-doped ZnO thin films prepared by rf-sputtering. E.A Martín-Tovar, **L.G. Daza**, A.J.R. López-Arreguín, R. Castro-Rodríguez, A. Iribarren. XIV Simposio Sociedad Cubana de Física, 27-30 marzo 2017, Poster (Habana, Cuba).
4. Strain engineering for modifying optical properties in CdTe films grown by CSS using oblique angle deposition. **L.G. Daza**, V. Canche-Caballero, E. Chan y Diaz, R. Castro-Rodríguez. A. Iribarren. Jornada científica- Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales Universidad de la Habana, 13-14 junio 2018, Presentación oral (Habana Cuba).
5. Tuning optical properties of ITO thin films with tilted nanocolumnar structures grown by rf- sputtering in oblique angle deposition. **L. G. Daza**, R. Castro-Rodríguez, y A. Iribarren, XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, 24-28 septiembre 2018, Poster (Playa del Carmen, México).