

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

UNIDAD QUERETARO

**Efecto del Tratamiento Térmico en Películas de CdS y Obtención de Óxidos
Conductores Transparentes para Aplicaciones Fotovoltaicas.**

Tesis que presenta

Jeanett Judith Valenzuela Jáuregui

para obtener el Grado de

**CINVESTAV I.P.N.
SECCION DE INFORMACION
Y DOCUMENTACION**

Doctora en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de la Tesis: Dr. Rafael Ramírez Bon

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Abril del 2005.

CLASIF.: TA 404.2 .V 35 2005
ADQUIS.: SSL-002
FECHA: 16-DIC-2005
PROCED.: DOW-2005
\$

I.D, 121865-2001

Con amor dedico esta tesis a:

mi esposo Julián,

mi pequeño nene que aún no nace,

mis padres Judith y Manuel,

y a Dios.

Índice

Agradecimientos.....	4
Lista de Tablas.....	5
Lista de Figuras.....	6
Resumen.....	13
Abstract.....	14
Objetivo General.....	15
Objetivos Particulares.....	15
1 INTRODUCCIÓN	16
2 ANTECEDENTES	22
2.1 CdS.....	22
2.1.1 Propiedades Químicas	22
2.1.2 Propiedades Físicas	23
2.1.3 Técnicas de Crecimiento Utilizadas.....	24
2.1.3.1 Técnica de Depósito por Baño Químico (DBQ)..	24
2.1.4 Aplicaciones.....	25
2.2 Óxidos Conductores Transparentes (TCO).....	26
2.2.1 SnO ₂	26
2.2.2 In ₂ O ₃	27
2.2.3 ITO	28
2.2.4 Aplicaciones de los TCO.....	29
2.2.5 Métodos de Crecimiento de los TCO.....	29
2.2.5.1 Técnica de Erosión Catódica.....	29
3 MATERIALES Y MÉTODOS	31
3.1 Síntesis de Películas Delgadas	31
3.1.1 Películas Delgadas de CdS.....	31
3.1.1.1 CdS Dopado con Indio.....	32

3.1.1.2	CdS con TT en Atmósfera Oxidante y Reductora.....	32
3.1.2	Óxidos Conductores Transparentes.....	33
3.1.2.1	Películas Delgadas de In_2O_3	34
3.1.2.2	Películas Delgadas de SnO_2	34
3.1.2.3	Películas Delgadas de ITO.....	35
3.2	Caracterización de Películas Delgadas.....	36
3.2.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	36
3.2.2	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con Microanálisis Químico EDAX.....	38
3.2.3	Espectroscopia de Reflexión y Transmisión Óptica.....	39
3.2.4	Espectroscopia Raman (ER).....	43
3.2.5	Cálculo de la Resistividad (ρ).....	44
3.2.5.1	Método van der Pauw.....	46
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
4.1	CdS.....	48
4.1.1	CdS Dopado con Indio.....	49
4.1.2	CdS con TT en Atmósfera Oxidante.....	57
4.1.3	CdS con TT en Atmósfera Reductora.....	66
4.2	Óxidos Conductores Transparentes.....	72
4.2.1	Películas de In_2O_3 Obtenidas por Depósito de In Sobre Vidrio y Oxidación Posterior a Diferentes Temperaturas.....	75
4.2.2	Películas de SnO_2 Obtenidas por Depósito de Sn Sobre Vidrio y Oxidación Posterior a Diferentes Temperaturas.....	77
4.2.3	Películas de ITO Obtenidas por Depósito de In-Sn Sobre Vidrio y Oxidación Posterior a Diferentes Temperaturas.....	79
4.2.4	Películas de ITO Obtenidas por Depósito de In-Sn sobre Vidrio y Oxidación Posterior a 500°C.....	84
4.2.4.1	Serie 1.....	84
4.2.4.2	Serie 2.....	91
4.2.5	Películas de SnO_2 Obtenidas por el Proceso de Erosión Catódica Reactiva.....	97
4.2.6	Películas de ITO Obtenidas por el Proceso de Erosión Catódica Reactiva.....	100

4.2.7	Películas de ITO Obtenidas por el Proceso de Erosión Catódica Reactiva con Temperatura de Substrato de 300°C.....	103
4.2.8	Depósito de Película de ITO con 3 sccm de Flujo de Gas O ₂	116
4.2.9	Películas de ITO Obtenidas por el Proceso de Erosión Catódica Reactiva con Variación en la Temperatura del Substrato.....	120
5	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	123
5.1	Conclusiones Obtenidas del Presente Trabajo	123
5.2	Perspectivas Derivadas de la Presente Tesis.....	126
	Bibliografía.....	127

Agradecimientos

Al CONACyT por el apoyo otorgado con el proyecto SEP-2003-CO2-44875/A-1, así como por la beca otorgada con el número de registro 130456.

A mi asesor de tesis, el Dr. Rafael Ramírez Bon, por la ayuda y confianza en la realización de la presente tesis.

A mis sinodales, los doctores Arturo Mendoza Galván, Francisco J. Espinoza Beltrán, Sergio J. Jiménez Sandoval y Humberto Arizpe Chávez, por el tiempo dedicado en la revisión de la tesis y su disponibilidad en los exámenes pertinentes, necesarios para la obtención del grado.

Al Ing. Pedro García por la ayuda prestada en el equipo de erosión catódica para el depósito de los óxidos conductores transparentes.

Al Ing. José Eleazar Urbina por el tiempo dedicado a la obtención de imágenes de las películas en el equipo de microscopía electrónica de barrido.

A los doctores Arturo Mendoza y Julián Hernández por la ayuda y asesoría prestadas en las mediciones ópticas de las películas de la presente tesis.

A la coordinación académica del CINVESTAV-Unidad Querétaro, en parte conformado por la Sra. Elvia Araujo, secretaria del nivel doctorado, y el Dr. Rafael Ramírez, coordinador académico, por la ayuda y facilidades otorgadas en mi persona para la realización de los trámites de obtención del grado.

A mis amigos y compañeros del CINVESTAV, en especial a Martha, Luisa, Mónica A., Mónica B., Carlos, Oscar, Leandro, Conchis, Eleazar, don Pedro, Rogelio y Hugo por su apoyo y amistad.

A todas aquellas personas que forman parte del CINVESTAV y que de alguna manera participaron en mi permanencia en este centro de estudios. A todos muchas gracias.

Lista de Tablas

Tabla 3.1 Volúmenes requeridos de soluciones para formar el baño químico pro-depósito de películas de CdS.	32
Tabla 3.2 Condiciones de flujo de gases Ar y O ₂ utilizadas para el depósito de películas de SnO ₂ . ..	35
Tabla 3.3 Condiciones de flujo de gases Ar y O ₂ utilizadas para el depósito de películas de ITO. ..	35
Tabla 4.1 Valores de resistividad, en Ω-cm, de las muestras de In/CdS y de CdS depositadas por DBQ sobre vidrio y con TT a distintas temperaturas en atmósfera oxidante.	49
Tabla 4.2 Valores de resistividad, para las muestras metálicas de In, Sn e In-Sn crecidas por 30 segundos y con TT oxidante posterior a 500°C por una hora.	84
Tabla 4.3 Porcentaje atómico de In y Sn de las películas de ITO de la serie 1.....	84
Tabla 4.4 Espesores de las muestras de ITO de la serie 1.....	90
Tabla 4.5 Porcentaje atómico de In y Sn de las películas de ITO de la serie 2.....	91
Tabla 4.6 Espesores de las muestras de ITO de la serie 2.....	94
Tabla 4.7 Valores de resistividad, en Ω-cm, para las muestras de ITO de las series 1 y 2 con y sin TT en atmósfera reductora de H ₂ +N ₂	97
Tabla 4.8 Espesores de las películas de SnO ₂ obtenidas por erosión catódica reactiva a temperatura ambiente.	99
Tabla 4.9 Porcentaje atómico de In y Sn de las películas de ITO crecidas por erosión catódica reactiva a 300°C.	105
Tabla 4.10 Espesores de las películas de ITO crecidas por erosión catódica reactiva a 300°C.....	106
Tabla 4.11 Valores de resistividad para las muestras de ITO en función del flujo de gas O ₂ , con 2 minutos de tiempo de depósito.....	112
Tabla 4.12 Porcentaje atómico de In y Sn y peso en gramos del estaño de las películas de ITO crecidas por erosión catódica reactiva a 300°C sobre sustratos de vidrio y cuarzo.....	116
Tabla 4.13 Valores de resistividad para las muestras de ITO crecidas sobre vidrio y cuarzo con flujo de 3 sccm de O ₂ a 300°C.....	119

Lista de Figuras

Figura 1.1 Modelo de una celda solar cristalina [6].	18
Figura 2.1 Estructuras cristalinas del CdS: a) zincblenda, y b) wurtzita.	22
Figura 2.2 Estructura de bandas de energía del CdS con estructura cristalina tipo wurtzita calculada en términos de la teoría empírica “ <i>tight-binding</i> ”. Las líneas punteadas muestran los resultados derivados a partir del método pseudopotencial semiempírico [14].	23
Figura 2.3 Esquema del vaso de precipitado, el cual se compone de: 1) el baño químico y, 2) el sustrato de vidrio.	24
Figura 2.4 Celda unitaria de la estructura cristalina del SnO ₂ . Los círculos grandes representan a los átomos de oxígeno y los círculos pequeños a los átomos de estaño [32].	27
Figura 2.5 Estructuras cristalinas del In ₂ O ₃ : a) bixbita cúbica, y b) corindón.	28
Figura 2.6 Sistema de erosión catódica para crecimiento epitaxial de películas semiconductoras [32].	30
Figura 3.1 Difracción de rayos X por un cristal.	37
Figura 3.2 Luz interactuando con una interfase plana paralela, entre el aire y un material con índice de refracción complejo \tilde{N}_2 [43].	40
Figura 3.3 Reflexiones y transmisiones para dos interfases. La onda reflejada resultante se compone de la onda reflejada inicialmente y las series infinitas de ondas con las cuales son transmitidas del medio 2 hacia el medio 1 [43].	42
Figura 3.4 Componentes básicos para mediciones ópticas de reflexión y transmisión [45].	42
Figura 3.5 Diagrama esquemático del fundamento de la ER.	43
Figura 3.6 Esquema en el que se presenta la dependencia de la resistencia R de un material conductor a la longitud l , y al área A del mismo.	45
Figura 3.7 Esquema que muestra la forma de obtención de la resistividad de los materiales estudiados. Las líneas grises paralelas sobre la superficie de la película delgada representan los contactos de plata, a = ancho, l = largo y w = espesor de la película.	46
Figura 3.8 Geometría en forma de película delgada utilizada en el método van der Pauw para realizar mediciones Hall. B significa campo magnético, I fuente de corriente y V representa el medidor para el voltaje Hall [51].	47
Figura 4.1 Diagrama esquemático que representa el mecanismo sugerido de dopaje a tipo-n por difusión térmica de In de películas de CdS depositadas químicamente: a) películas ST; b)	

estado inicial de TT a 350°C en aire; c) con una hora de TT a 350°C en aire; y d) después de remover la capa de In_2O_3 por medio de una erosión controlada [21].	50
Figura 4.2 Resistencias en paralelo que representan a las películas In_2O_3 (R_1) y $\text{CdS}+\text{In}$ (R_2).	51
Figura 4.3 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las muestras de CdS sin dopar crecidas sobre vidrio por la técnica de DBQ y con TT a distintas temperaturas en atmósfera oxidante. Grosor de la película CdS $ST \cong 130$ nm.	53
Figura 4.4 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las muestras de In/CdS con TT a distintas temperaturas en atmósfera oxidante. Grosor de la película CdS $ST \cong 130$ nm, y de $\text{In} \cong 50$ nm.	53
Figura 4.5 Espectros de $(DO \times E)^2$ en función de la energía para las películas de In/CdS ST , y con 200 y 350°C de TT por una hora. La línea continua representa el mejor ajuste a la línea punteada en el borde de absorción.	54
Figura 4.6 Energías E_g en función de la temperatura de TT para las muestras de las dos series: CdS sin dopar e In/CdS . La línea punteada representa la energía E_g directa del CdS en película delgada obtenida por DBQ de 2.45 eV.	55
Figura 4.7 Patrones de DRX para la serie Bb2-15 con TT en aire.	58
Figura 4.8 Patrones de DRX para la serie Bb2-90 con TT en aire.	58
Figura 4.9 Patrones de DRX para la serie Bb2-15 con TT en aire en el intervalo de 25 a 30 grados de dos theta.	59
Figura 4.10 Patrones de DRX para la serie Bb2-90 con TT en aire en el rango de 25 a 30 grados de dos theta.	60
Figura 4.11 Valores de distancia interplanar en función de la temperatura de TT para las series de películas Bb2-15 y Bb2-90 calculados a partir del plano (002) del CdS -H. La línea punteada representa al valor del monocristal de CdS con $c/2$.	61
Figura 4.12 Valores de tamaño de grano en función de la temperatura de TT para las series de películas Bb2-15 y Bb2-90 obtenidos a partir del plano (002) del CdS -H.	62
Figura 4.13 Imágenes de MEB bidimensionales de la serie Bb2-90 con TT: a) ST , b) 225°C, c) 350°C, y d) 450°C.	62
Figura 4.14 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de la serie Bb2-15 con TT en aire. Grosor de la película de CdS $ST = 103.8$ nm.	64
Figura 4.15 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de la serie Bb2-90 con TT en aire. Grosor de la película de CdS $ST = 165.6$ nm.	64

Figura 4.16 Energías E_g en función de la temperatura de TT para las muestras de las series Bb2-15 y Bb2-90. La línea punteada representa la energía E_g directa del CdS en película delgada obtenida por DBQ de 2.45 eV.....	65
Figura 4.17 Patrones de DRX para las muestras de la serie Bb1-60 con TT en mezcla $H_2 + N_2$ de 24 a 30 grados. La línea vertical representa al valor del monocristal del CdS.	66
Figura 4.18 Patrones de DRX para las muestras de la serie Bb2-60 con TT en mezcla $H_2 + N_2$ de 24 a 30 grados. La línea vertical representa al valor del monocristal del CdS.	67
Figura 4.19 Valores de distancia interplanar en función de la temperatura de TT para las muestras de las series Bb1-60 y Bb2-60 calculados a partir del plano (002) del CdS-H. La línea punteada representa al valor del monocristal de CdS con $c/2$	68
Figura 4.20 Espectros Raman de las muestras de la serie Bb1-60 con TT en atmósfera reductora a 200, 300 y 400°C, además de la muestra ST.....	69
Figura 4.21 Espectros Raman de las muestras de la serie Bb2-60 con TT en atmósfera reductora a 200, 300 y 400°C, además de la muestra ST.....	69
Figura 4.22 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las muestras con TT en atmósfera reductora de la serie Bb2-60. Grosor de la película ST = 150.1 nm.	70
Figura 4.23 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las muestras con TT en atmósfera reductora de la serie Bb1-60. Grosor de la película ST = 397.7 nm.	71
Figura 4.24 Valores de energía E_g en función de la temperatura de TT para las muestras de las series Bb1-60 y Bb2-60. La línea punteada representa la energía E_g directa del CdS en película delgada obtenida por DBQ de 2.45 eV.	72
Figura 4.25 Proceso de formación gradual de In_2O_3 a partir de la oxidación de In metálico.	74
Figura 4.26 Proceso de formación gradual de ITO a partir de la oxidación de In-Sn metálico.....	74
Figura 4.27 Patrones de DRX para las películas de In_2O_3 obtenidas por crecimiento de In por erosión catódica en un tiempo de 30 segundos, y con TT en atmósfera oxidante por una hora a las temperaturas de 350, 400, 450 y 500°C.	75
Figura 4.28 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de In_2O_3 obtenidas a partir de la oxidación por una hora, a las temperaturas indicadas, de las muestras de In crecidas por 30 segundos. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado, y los espectros correspondientes al metal sin oxidar.....	76
Figura 4.29 Patrones de DRX para las películas de SnO_2 obtenidas por crecimiento de Sn por erosión catódica en un tiempo de 30 segundos, y con TT en atmósfera oxidante por una hora a las temperaturas de 350, 400, 450 y 500°C.	77

Figura 4.30 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de SnO ₂ obtenidas a partir de la oxidación por una hora, a las temperaturas indicadas, de las muestras de Sn crecidas por 30 segundos. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado, y los espectros correspondientes al metal sin oxidar.	79
Figura 4.31 Patrones de DRX para las películas de ITO obtenidas a partir del crecimiento por erosión catódica de películas de In-Sn en un tiempo de 30 (A) y 50 (B) segundos, y con TT en atmósfera oxidante a las temperaturas de 350, 400, 450 y 500°C por una hora (1), y de 500°C por 5 horas (5) más.	80
Figura 4.32 Porcentaje atómico de In y Sn para las muestras de ITO obtenidas a partir de películas de In-Sn depositadas por 30 y 50 segundos y con TT oxidante.	81
Figura 4.33 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO obtenidas a partir de la oxidación por una hora, a las temperaturas indicadas, de las muestras de In-Sn crecidas por 30 segundos. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado, y los espectros correspondientes al metal sin oxidar.	82
Figura 4.34 Valores de resistencia de hoja en función de la temperatura de TT para las muestras de In ₂ O ₃ , SnO ₂ e ITO.	83
Figura 4.35 Difractogramas de la serie 1 de películas de ITO obtenidas por depósito de metales In-Sn y TT posterior a 500°C por una hora con diferentes tiempos de depósito.	85
Figura 4.36 Imágenes bidimensionales de las muestras de la serie 1 obtenidas por MEB con tiempos de depósito de: a) 20, b) 25, c) 30 y d) 35 segundos.	86
Figura 4.37 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia de las películas de ITO de la serie 1 obtenidas a partir del depósito de In-Sn y TT posterior a 500°C por una hora. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.	87
Figura 4.38 Espectros NIR y MIR de reflectancia y transmitancia de las películas de ITO de la serie 1 obtenidas a partir del depósito de In-Sn y TT posterior a 500°C por una hora.	88
Figura 4.39 Espectros experimental y ajustado de reflectancia y transmitancia de la película de ITO con 25 segundos de depósito de la serie 1 obtenida a partir del depósito de In-Sn y TT posterior a 500°C por una hora.	89
Figura 4.40 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia de las películas de ITO de la serie 1 obtenidas a partir del depósito de In-Sn y TT posterior por una hora y TT reductor subsiguiente por dos horas a 500°C. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.	91

Figura 4.41 Difractogramas de la serie 2 de películas de ITO obtenidas por depósito de metales In-Sn y TT posterior a 500°C por una hora con diferentes tiempos de depósito.....	92
Figura 4.42 Imágenes bidimensionales de la serie 2 obtenidas por MEB de las muestras con: a) 20, b) 25, c) 30 y d) 35 segundos de tiempo de depósito.	93
Figura 4.43 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia de las películas de ITO de la serie 2 obtenidas a partir del depósito de In-Sn y TT posterior a 500°C por una hora. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.	94
Figura 4.44 Espectros NIR y MIR de reflectancia y transmitancia de las películas de ITO de la serie 2 obtenidas a partir del depósito de In-Sn y TT posterior a 500°C por una hora.....	95
Figura 4.45 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia de las películas de ITO de la serie 2 obtenidas a partir del depósito de In-Sn y TT posterior por una hora y TT reductor subsiguiente por dos horas a 500°C. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.	96
Figura 4.46 Difractogramas de películas de SnO ₂ obtenidas por el proceso de erosión catódica reactiva con variación en el flujo del gas O ₂ y tiempo de depósito.	98
Figura 4.47 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de SnO ₂ obtenidas por erosión catódica reactiva, durante 1.5 minutos, bajo las condiciones de la Tabla 3.2 de la página 35. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.....	100
Figura 4.48 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de SnO ₂ obtenidas por erosión catódica reactiva, durante 3 minutos, bajo las condiciones de la Tabla 3.2 de la página 35. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.....	100
Figura 4.49 Patrón de DRX para la muestra de ITO crecida por 2 minutos por la técnica de erosión catódica reactiva mediante la condición 2 de la Tabla 3.3 de la página 35.	101
Figura 4.50 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO obtenidas por erosión catódica reactiva, durante 2 minutos, bajo las condiciones de la Tabla 3.3 de la página 35. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.....	103
Figura 4.51 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO obtenidas por erosión catódica reactiva, durante 3 minutos, bajo las condiciones de la Tabla 3.3 de la página 35. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.....	103

Figura 4.52 Patrones de DRX para las películas de ITO crecidas por el proceso de erosión catódica reactiva con temperatura de sustrato de 300°C, 2 minutos de tiempo y el flujo del gas O ₂ indicado en los difractogramas. Flujo del gas Ar = 20 sccm.	104
Figura 4.53 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO crecidas por el proceso de erosión catódica reactiva con temperatura de sustrato de 300°C, 2 minutos de tiempo y el flujo del gas O ₂ indicado en los espectros. Flujo del gas Ar = 20 sccm. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.	106
Figura 4.54 Imágenes bidimensionales obtenidas por MEB para las películas de ITO logradas por el proceso de erosión catódica reactiva con temperatura de sustrato de 300°C, 2 minutos de tiempo y flujo de gas O ₂ de: a) 3 sccm, b) 4 sccm, c) 5 sccm, d) 6 sccm, y e) 7 sccm.	107
Figura 4.55 Patrones de DRX para las películas de ITO crecidas por el proceso de erosión catódica reactiva con temperatura de sustrato de 300°C. Tiempo de depósito y flujo del gas O ₂ indicado en los espectros. Flujo del gas Ar = 20 sccm.	108
Figura 4.56 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO crecidas por el proceso de erosión catódica reactiva con temperatura de sustrato de 300°C. Tiempo de depósito y flujo del gas O ₂ indicado en los espectros. Flujo del gas Ar = 20 sccm. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.	110
Figura 4.57 Imágenes bidimensionales obtenidas por MEB para las películas de ITO con 3 sccm de flujo de gas O ₂ y con tiempos de depósito de: a) 3 minutos, y b) 5 minutos.....	110
Figura 4.58 Valores de resistencia de hoja para las muestras de ITO crecidas por erosión catódica reactiva en función del flujo de gas O ₂ , con tiempos de depósito de 2, 3 y 5 minutos.	111
Figura 4.59 Valores de resistividad para la película de ITO crecida sobre vidrio y con 3 sccm de O ₂ a 300°C calculados por el método van der Pauw.	113
Figura 4.60 Constantes ópticas n y k para la película de ITO con flujo de gas O ₂ de 3 sccm.	114
Figura 4.61 Espectros NIR y MIR de reflectancia y transmitancia para la película de ITO con 3 sccm de O ₂ obtenida por el proceso de erosión catódica reactiva y con temperatura de sustrato de 300°C.....	114
Figura 4.62 Amplificación del espectro NIR de reflectancia para la película de ITO con 3 sccm de O ₂ en el intervalo de 840 a 1800 nm. En ella se puede observar la frecuencia de plasma (ω_p) de la película señalada por la línea vertical.....	115
Figura 4.63 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO crecidas sobre vidrio por el proceso de erosión catódica reactiva y con temperatura de sustrato de 300°C. Se presentan también los espectros respectivos del sustrato de vidrio utilizado. .	117

Figura 4.64 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO crecidas sobre cuarzo por el proceso de erosión catódica reactiva y con temperatura de sustrato de 300°C. Se presentan también los espectros respectivos del sustrato de cuarzo utilizado.....	118
Figura 4.65 Resistencia de hoja en función del peso del estaño para las películas de ITO crecidas con flujo de 3 sccm de O ₂ a 300°C.	119
Figura 4.66 Patrones de DRX para las películas de ITO crecidas por erosión catódica reactiva con variación en la temperatura del sustrato. T _s = temperatura del sustrato.....	120
Figura 4.67 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las muestras de ITO crecidas por erosión catódica reactiva con variación en la temperatura del sustrato. Flujo de los gases Ar y O ₂ , 25 sccm y 5 sccm, respectivamente. Tiempo de depósito de las muestras = 2 minutos. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado..	121
Figura 4.68 Valores de resistencia de hoja para las muestras de ITO crecidas por erosión catódica reactiva en función de la temperatura del sustrato. Flujo de los gases Ar y O ₂ , 25 sccm y 5 sccm, respectivamente. Tiempo de depósito de las muestras = 2 minutos.	122

Resumen

Se depositaron dos series de películas de CdS sobre sustratos de vidrio por medio de la técnica de depósito por baño químico (DBQ). A una serie de películas se le depositó por evaporación una capa metálica de In. A las dos series se les dio tratamiento térmico en aire a temperaturas de 200 a 450°C. De las películas de CdS obtenidas, la más viable a ser utilizada en un dispositivo fotovoltaico de CdTe es aquella impurificada con In a través del proceso de difusión térmica por aplicación de temperatura de 200°C. La resistividad de esta película impurificada es del orden de $10^{-1} - 10^{-2} \Omega\text{-cm}$. Por otro lado, se depositaron dos series de películas de CdS con distintos tiempos de depósito sobre sustratos de vidrio por la misma técnica DBQ pero con diferencia en sus fuentes de OH⁻. Para el estudio de las películas obtenidas se seleccionaron muestras representativas de las dos series preparadas con diferente grosor. Dos de las muestras fueron tratadas térmicamente en aire y otras dos en atmósfera de H₂+N₂ por una hora, a temperaturas escogidas de 200 a 500°C, respectivamente. Se observó una disminución en la energía E_g de las muestras a medida que la temperatura de tratamiento térmico aumentó. Esto fue explicado por un incremento de la distancia interplanar de la estructura cristalina. De estas películas de CdS obtenidas, las que se pueden utilizar en una celda solar de CdTe son las que tienen TT hasta de 350°C, ya que con mayor temperatura de TT las energías E_g obtenidas son menores en comparación del valor reportado para películas de CdS obtenidas por DBQ de 2.45 eV. Además de películas de CdS también se estudiaron películas de TCO, y para llevar a cabo este trabajo se utilizó la técnica de erosión catódica (DC) para, por una parte, depositar películas de Sn, In e In-Sn con la finalidad de obtener los óxidos metálicos correspondientes por oxidación térmica en aire a diferentes temperaturas. Se estudiaron y compararon los procesos de oxidación de los tres tipos de películas metálicas como función de la temperatura de tratamiento. Se encontró que la transmitancia y la resistencia de hoja de las películas dependen de la temperatura de tratamiento térmico. En los tres casos se obtuvieron películas de TCO policristalinas con las mejores propiedades cuando el tratamiento fue realizado a 450 y 500°C. Por otra parte, también se realizaron crecimientos de ITO por erosión catódica reactiva tanto con variación en el flujo del gas O₂ como de la temperatura del sustrato. En este caso se encontró que con un flujo de 3 sccm de gas O₂ y una temperatura del sustrato de 300°C es suficiente para obtener películas de ITO con las mejores propiedades ópticas, eléctricas y estructurales. Se obtuvo para este caso una resistividad del orden de $10^{-4} \Omega\text{-cm}$.

Abstract

Two series of CdS thin films were deposited on glass slides substrates by means of the chemical bath deposition (CBD) technique and one of them was evaporated with metallic indium. Both series were thermally annealed in air at chosen temperatures from 200 to 450°C. From the obtained results it was concluded that the CdS thin film more suitable to be used in a photovoltaic device is an impurified CdS thin film with indium by means of a thermal diffusion process with temperature of 200°C. Its resistivity is of the order of $10^{-1} - 10^{-2} \Omega\text{-cm}$. On the other hand, two series of CdS thin films were deposited on glass slides substrates by means of the CBD technique with different times of deposition. Two different solutions with added buffer were used. For the study of the obtained samples were selected representative samples of the two prepared series with different thickness. Two of the samples were thermally annealed in air and another two samples were annealed in $\text{H}_2 + \text{N}_2$ atmosphere at chosen temperatures from 200°C to 500°C, respectively. The properties of the samples thermally annealed were studied and a decrease in the band gap was observed with the increase of the annealing temperature. This effect is explained with an increment of the interplanar distance of the CdS crystalline lattice. From the obtained results, it was concluded that a CdS thin film with thermal annealing of 350°C is suitable to be used in a CdTe solar cell. It was obtained that a thermal annealing with higher temperature results in band gaps smaller than that reported for CdS thin films of 2.45 eV. Beside CdS thin films, Transparent Conductive Oxide (TCO) films were studied as well. For this purpose it was applied the DC-magnetron sputtering technique to deposit Sn, In and In-Sn films in order to obtain the corresponding metal oxides by thermal oxidation in air at different temperatures after deposition. We studied and compared the oxidation process of the three types of metallic films as a function of the annealing temperature. We found that the transparency and sheet resistance of the films depend on the annealing temperature. In the three cases we obtained polycrystalline TCO films with the best properties when the annealing process was done at 450 and 500 °C. On the other hand, we also carried out growths of ITO films by means of reactive sputtering with variation in the flow of the O_2 gas and of substrate temperature. In this case it was found that with a flow of 3 sccm of O_2 gas and a temperature of the substrate of 300°C is enough to obtain ITO films with the best optical, electrical and structural properties. In this case it was obtained ITO films with electrical resistivity of the order of $10^{-4} \Omega\text{-cm}$.

Objetivo General

Obtener películas delgadas semiconductoras de CdS y óxidos conductores transparentes con las mejores propiedades ópticas, eléctricas y estructurales, por medio de procesos sencillos de impurificación, para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, tales como una celda solar.

Objetivos Particulares

- Sintetizar películas delgadas de CdS por el método de depósito por baño químico (DBQ), haciendo uso de una fórmula de mezcla novedosa, para su posterior estudio eléctrico en el dopaje con indio.
- Dopar películas delgadas de CdS preparadas por DBQ con indio mediante el depósito del metal por la técnica de erosión catódica, y la aplicación de tratamientos térmicos posteriores en aire.
- Aplicar tratamientos térmicos en aire a películas delgadas de CdS obtenidas por DBQ mediante uso de la fórmula de mezcla novedosa para mejorar las propiedades eléctricas y ópticas con las diferentes temperaturas utilizadas.
- Hacer un estudio comparativo entre películas delgadas de CdS crecidas mediante la fórmula propuesta mencionada anteriormente y la fórmula común de síntesis, a través de tratamientos térmicos en atmósfera reductora (mezcla $H_2 + N_2$).
- Depositar películas delgadas de In, Sn y de In-Sn, a distintos tiempos, por medio de la técnica de erosión catódica y sobre vidrio, a partir de blancos preparados de Sn, In y de una mezcla de In y de Sn (In-Sn), con el propósito de obtener los óxidos respectivos mediante tratamientos térmicos a muestras seleccionadas en atmósferas de aire.
- Mejorar las propiedades eléctricas y estructurales de las películas anteriores mediante un tratamiento térmico posterior en atmósfera reductora (mezcla $H_2 + N_2$).
- Depositar películas de SnO_2 y de ITO sobre vidrio mediante la técnica de erosión catódica reactiva, a distintos tiempos de depósito y diferentes condiciones de flujo de los gases Ar y O_2 .
- Depositar películas de ITO sobre vidrio mediante la técnica de erosión catódica reactiva, a diferentes temperaturas de sustrato, manteniendo constantes los flujos de los gases Ar y O_2 .
- Caracterizar por medio de reflexión y transmisión óptica, difracción de rayos X y mediciones eléctricas de la resistencia de hoja y resistividad a las muestras de In_2O_3 , SnO_2 y de ITO obtenidas.

1 INTRODUCCIÓN

Debido a que pueden fácilmente ser miniaturizados, producidos en masa y a que son relativamente baratos, los dispositivos de películas delgadas se utilizan ampliamente para convertir una forma de energía en otra, y la gran mayoría de estos dispositivos existentes en el mercado se fabrican a partir de una clase de materiales llamados semiconductores. Los semiconductores son aquellos materiales cuyas conductividades eléctricas se encuentran entre las de los materiales altamente conductores y las de los aislantes, pobremente conductores. Los dispositivos para conversión de energía incluyen celdas fotovoltaicas, celdas termofotovoltaicas y pares termoeléctricos. Estos dispositivos utilizan una amplia variedad de tipos de recubrimientos y materiales, y dichos recubrimientos realizan muchas funciones similares en otras aplicaciones tales como displays, dispositivos de emisión de luz, dispositivos electrocrómicos y sensores [1]. Ya que la celda solar es la más fabricada y más ampliamente utilizada en los campos de la industria, ciencia e investigación, es la que se detalla a continuación.

Una celda solar es un dispositivo que está diseñado para convertir directamente la luz solar en energía eléctrica. La celda logra esto sin reacciones químicas y sin partes móviles, y la manera en que lo hace es en forma directa mediante el efecto fotovoltaico, o en forma indirecta por conversión de la energía solar en calor o energía química. El dispositivo tiene un contacto negativo y otro positivo entre los cuales se genera un voltaje y a través del cual puede fluir la corriente [2-5].

En cuanto al origen de las celdas solares, se sabe que en 1839 el físico francés Antoine-Cesar Becquerel fue quien descubrió el efecto fotovoltaico cuando experimentaba con un electrodo sólido en una solución eletrolita. Alrededor de 50 años después, Charles Fritts construyó la primer celda solar usando uniones formadas por selenio recubierto con una capa muy delgada y casi transparente de oro. Sólo que esta celda fue muy ineficiente, ya que transformaba menos de 1% de la luz absorbida en energía eléctrica. Después de Fritts otros investigadores continuaron fabricando celdas solares, pero tuvieron también la característica de una baja eficiencia, que fue igualmente menor de 1%. Este problema fue solucionado en 1941 por Rusell Ohl con el desarrollo de la celda solar de

silicio. En 1954, G.L. Pearson, D. Chapin y C. Fuller desarrollaron una celda solar de silicio con una eficiencia del 6%, la cual fue utilizada en aplicaciones especializadas tales como satélites espaciales orbitando desde 1958. Para finales de los 80's ya se habían fabricado las celdas solares de silicio y de arseniuro de galio con eficiencia de más del 20%. En la actualidad, las celdas solares se presentan en una gran variedad de manufacturas, eficiencias y costos, y se encuentran disponibles en el mercado [3, 4].

Al igual que la mayor parte de los dispositivos semiconductores, una celda solar, o celda fotovoltaica, está compuesta de varias capas de materiales semiconductores. Los semiconductores son materiales que pueden llegar a ser conductores eléctricamente cuando se les suministra luz o calor, y que operan como aislantes a bajas temperaturas.

Para producir una celda solar, el semiconductor debe ser contaminado o dopado. El dopaje consiste en la introducción intencional de elementos químicos, con los cuales uno puede obtener un excedente de, ya sea portadores de carga positiva (capa semiconductor tipo-p) o portadores de carga negativa (capa semiconductor tipo-n) a partir del material semiconductor. Si dos capas semiconductoras diferentes y dopadas se combinan, tenemos que resulta una juntura llamada unión-pn entre las fronteras de las capas mencionadas (ver Figura 1.1). Esta unión-pn induce un campo eléctrico a través del dispositivo. Cuando los fotones de luz son absorbidos por el semiconductor, transfieren su energía a algunos de sus electrones, los cuales así están disponibles para moverse a través del material. Por cada electrón cargado negativamente, se crea una carga positiva correspondiente llamada hueco. En un semiconductor ordinario, estos electrones y huecos se recombinan después de un corto tiempo y su energía es desechada como calor. En una celda solar, por el contrario, los electrones y huecos son arrastrados a través de la unión-pn en direcciones opuestas por la acción del campo eléctrico. Esta separación de carga induce un voltaje a través del dispositivo. Al conectar el dispositivo a un circuito externo, los electrones son capaces de fluir y este flujo de electrones es lo que conocemos como electricidad [6, 7]. Otra forma de obtener una mejor eficiencia de la celda solar es usar dos o más capas de diferentes materiales con diferentes energías gap (energía E_g) conocidas como celdas multiunión. El material con el valor más alto de energía E_g está en la superficie, absorbiendo los fotones con energía alta, mientras que los fotones con baja energía son absorbidos por el material que está debajo con energía E_g más baja. Estas celdas así compuestas pueden tener más de un campo eléctrico entre sus uniones, y son las que se utilizan en concentradores de luz [8].

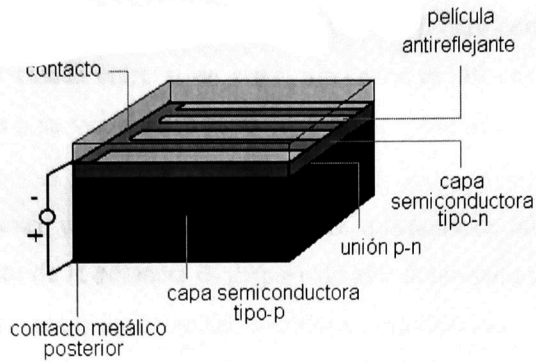


Figura 1.1 Modelo de una celda solar cristalina [6].

Un ejemplo de una celda solar con los materiales estudiados en la presente tesis es: ITO/CdS/CdTe/metal/vidrio, donde el ITO es el electrodo negativo, el CdS es la ventana óptica (semiconductor tipo-n), el CdTe el semiconductor base absorbente (semiconductor tipo-p) y un metal como electrodo positivo, depositados subsecuentemente sobre un substrato de vidrio. El grosor aproximado de la capa absorbente tipo-p es de 2 - 4 μm , mientras que de la capa semiconductor tipo-n, 0.1 - 0.2 μm . Para la fabricación de la capa tipo-n es común utilizar el CdS, el cual también funge como material ventana. Esta capa, además de ser delgada, debe tener una energía E_g mayor a 2.8 eV y una absorbancia baja. La energía E_g del CdS en película es de aproximadamente 2.45 eV y su absorbancia en el espectro visible es relativamente baja, razones que lo hacen muy apropiado para realizar esta función. La capa absorbente debe tener una energía E_g baja en relación con la ventana óptica. El CdTe presenta una energía E_g directa de 1.45 eV a temperatura ambiente, lo cual permite que pueda absorber la luz transmitida por el material ventana, en este caso, por el CdS. Como contacto superior es utilizado el ITO, un tipo de óxido conductor transparente. Debido a que este electrodo es el que está expuesto a la radiación solar, el ITO es un material conveniente para realizar esta función, ya que estos materiales presentan una alta transparencia a la luz visible y una buena conducción eléctrica.

Son diferentes técnicas las que se emplean para fabricar celdas solares. De hecho, son utilizados diferentes métodos para obtener las diferentes capas constituyentes, por lo cual se requiere de la facilidad y conocimiento de algunas de ellas. Entre estas técnicas se encuentran: sublimación en espacio cerrado (CSS), depósito por baño químico (DBQ), screen printing, depósito por vapor químico (CVD), depósito por vapor físico (PVD), depósito por vapor químico metalorgánico (MOCVD), evaporación térmica, erosión catódica, erosión catódica reactiva, entre otras.

Una celda solar por sí sola es muy pequeña, y por lo tanto, de muy baja potencia. Su capacidad es suficiente para que trabaje una calculadora o un reloj. Pero para que sean más potentes se pueden conectar muchas celdas entre sí en serie, alrededor de 40 celdas, formando módulos solares. Los módulos solares a su vez pueden estar conectados (alrededor de 10) formando paneles solares [5, 9].

Las celdas solares tienen una gama muy amplia de aplicaciones, tales como: alumbrado en lugares lejanos donde el costo de la potencia es demasiado alto como para considerar el uso de una red de distribución de electricidad; en cercados eléctricos, ampliamente utilizados en agricultura para prevenir la entrada o salida de ganado o depredadores del campo; en sistemas de protección catódica para estructuras metálicas contra la corrosión, que son aplicadas en puentes, edificios, tuberías, cisternas y líneas de ferrocarril; en telecomunicaciones: estaciones repetidoras en áreas remotas para mejorar la calidad de vida de estos lugares, las cuales consisten de un receptor, un transmisor y un sistema surtidor de potencia basado en celdas solares; en bombas de agua accionadas por energía solar, ampliamente utilizadas en granjas y estaciones en llanuras desérticas en Australia para proveer agua al ganado, y en los países desarrollados se usan para bombear agua de pozos y ríos hacia los pueblos para el consumo doméstico e irrigación de cultivos; en electrificación rural; también en áreas remotas se utilizan para poder desinfectar o purificar agua potable. Además de todos estos usos, también se cuentan entre estos: relojes, juguetes y calculadoras, abastecedores de sistemas de emergencia, en satélites y vehículos espaciales, y en refrigeradores para sangre y vacunas en áreas remotas [4]. El fundamento en todas estas aplicaciones es el mismo: la celda solar es utilizada como generadora de la potencia eléctrica de los aparatos involucrados a partir de la luz solar.

En el presente trabajo se desarrolla un estudio de películas delgadas de CdS y óxidos conductores transparentes (TCO, por sus siglas en inglés) como el In_2O_3 , SnO_2 e ITO, con la finalidad de llegar a encontrar películas que tengan las mejores propiedades ópticas, eléctricas y estructurales para que puedan ser utilizadas en un dispositivo fotovoltaico como lo es una celda solar.

Las películas delgadas de CdS han sido generalmente empleadas como ventana en celdas solares. Como se mencionó antes, esta ventana debe ser lo suficientemente delgada, tener una energía E_g mayor a 2.8 eV y una absorbancia baja que permita que la luz pase a través de la juntura a la película absorbente; el CdS es un material semiconductor II-VI, con una energía E_g de aproximadamente 2.45 eV en película delgada. De aquí que sea utilizado con mayor frecuencia para este propósito, además que se puede obtener lo suficientemente delgado por medio de la técnica de

depósito por baño químico. Debido a que se requiere un material con baja resistividad es necesario que este material esté dopado para este tipo de aplicaciones, y para muchas otras. Por otra parte, el papel que juegan los TCO en una celda solar es como contacto eléctrico superior. Normalmente se han utilizado rejillas metálicas que cubren toda la superficie de la celda, en las cuales los finos elementos que la componen deben ser lo suficientemente gruesos y anchos para conducir bien la electricidad pero lo suficientemente espaciados y angostos para no bloquear el paso de la luz. Caso que puede ser modificado para este fin por el uso de los TCO, los cuales, como su nombre lo dice, son transparentes en todo el espectro visible.

Para fabricar películas delgadas de CdS como celdas solares se han utilizado diversos métodos, tanto físicos como químicos. En el grupo de investigación se tiene una buena experiencia en la elaboración de este material por la técnica de DBQ. Se han implementado algunos procesos novedosos de obtención de las películas, procesos que continúan en el presente trabajo.

Se ha visto que las películas crecidas por la técnica DBQ son las más utilizadas en la fabricación de las celdas solares de CdTe. Y esto se debe a la simplicidad de la técnica y a que las películas se pueden llegar a preparar en grandes áreas de depósito. Con esta técnica podemos obtener películas delgadas de CdS con espesores del orden de nanómetros. En general, las películas de CdS obtenidas mediante depósito químico presentan una resistividad elevada (10^7 – 10^9 Ω -cm), de aquí que parte del trabajo consistió en la búsqueda de procesos para disminuir este valor en lo posible y hacerlas más conductoras.

Los TCO son materiales que tienen una transmisión óptica alta en el intervalo visible, una alta reflexión en la región infrarroja y una muy buena conductividad eléctrica. Estas propiedades ópticas los vuelven muy importantes tecnológicamente hablando para aplicaciones en dispositivos tales como celdas solares, dispositivos electrocrómicos, displays de panel plano, recubrimientos protectores y de antirreflexión, sensores químicos y de gas, etc. Entre los TCO más importantes tenemos al SnO_2 , SnO_2 :F, ZnO :Al, In_2O_3 y In_2O_3 :Sn (ITO, por sus siglas en inglés). Existen varios métodos de obtención de los TCO. Entre estas tenemos a la erosión catódica, erosión catódica reactiva, sol-gel etc. Un proceso alternativo que ha sido utilizado últimamente para obtener películas de TCO es la oxidación térmica de películas metálicas. Este método tiene la ventaja de que es muy sencillo en su proceso, ya que sólo implica la evaporación de películas metálicas con bajo punto de fusión y su posterior oxidación. Cabe aclarar en este momento que son escasos los artículos publicados referidos a este tipo de síntesis de películas conductoras transparentes, motivo que nos ha animado a realizar el presente trabajo de tesis en esta área.

En el presente trabajo se han empleado como métodos de síntesis de películas las técnicas de DBQ y erosión catódica, mientras que como películas semiconductoras han sido depositadas: CdS, que ha sido dopado con In; In_2O_3 lográndose dopar con Sn (formación de ITO), y SnO_2 . Existen diversos métodos para impurificar películas delgadas semiconductoras. Las técnicas que se podrían considerar como de las más sencillas serían por evaporación de materiales dopantes con tratamiento térmico posterior, y tratamientos térmicos por sí solos. Ambos métodos de impurificación son utilizados en la presente tesis.

El contenido de la tesis comprende, aparte del capítulo 1 que es la *Introducción*, al capítulo 2 que son los *Antecedentes* donde se dan referencias sobre las propiedades del CdS y de los TCO estudiados: In_2O_3 , SnO_2 e ITO. También se da una descripción de los métodos de síntesis empleados: DBQ y erosión catódica; al capítulo 3 llamado *Materiales y Métodos*, el cual describe detalladamente la síntesis de las películas estudiadas y su caracterización. De igual forma al capítulo 4, que son los *Resultados y Discusión* de las películas TCO y de CdS; y finalmente, al capítulo 5, donde se dan las *Conclusiones y Perspectivas* obtenidas del trabajo.

2 ANTECEDENTES

2.1 CdS

El semiconductor CdS es un compuesto II-VI, con un grupo espacial $P6_3mc$. Las películas delgadas de CdS son de color amarillo o anaranjado, y pueden existir tanto en fase cúbica como hexagonal, o como una mezcla de ambas. Sin embargo, la fase hexagonal, la cual se conoce como wurtzita, es más estable que la fase cúbica (zincblenda). La wurtzita se describe por las constantes de red $a = 4.14 \text{ \AA}$ y $c = 6.71 \text{ \AA}$ conociéndose en la naturaleza como greenockita, en honor de Lord Greenock, debido a la presencia del mineral cerca de Greenock, Escocia [10]. Por otro lado, la constante de red de la zincblenda es $a = 5.82 \text{ \AA}$ y se le conoce en la naturaleza como hawleyita [11] (Figura 2.1). En ambas estructuras, tanto el Cd como el S presentan números de coordinación 4 [12, 13].

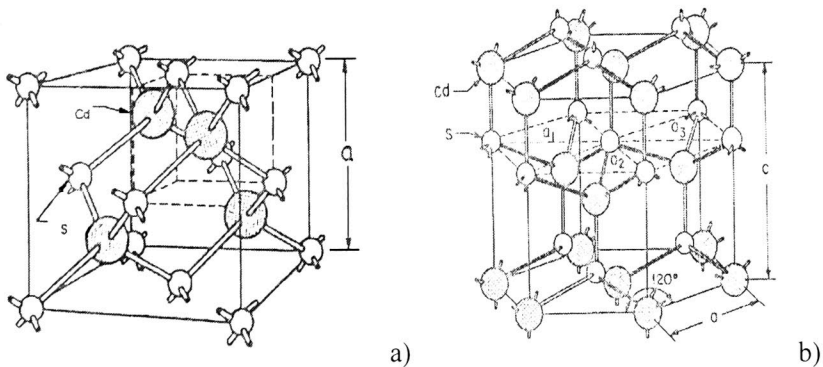


Figura 2.1 Estructuras cristalinas del CdS: a) zincblenda, y b) wurtzita.

2.1.1 Propiedades Químicas.

El CdS presenta una masa molecular de 144.46 g/mol, una masa atómica promedio de 72.23 u.m.a. y la densidad de este compuesto es de 4.826 g/cm³. Para el caso de la zincblenda, el punto de fusión es igual a 1477°C, mientras que para la wurtzita es de 1750°C. Es soluble en HCl [10, 11].

2.1.3 Técnicas de Crecimiento Utilizadas.

De acuerdo con los reportes publicados respecto a las técnicas de crecimiento utilizadas de este material, las películas delgadas de CdS generalmente son obtenidas por métodos químicos tales como evaporación térmica [15, 16], spray pirolisis [17] y mayormente mediante DBQ [18-27]. De igual forma, también existe el reporte de síntesis de películas delgadas de CdS por medio de un método físico, siendo éste mediante el uso de la técnica “hot-wall” [28], aunque también pueden ser depositadas por la técnica de erosión catódica. Por ser la técnica DBQ la utilizada para la síntesis de películas delgadas de CdS en el presente trabajo de tesis, es la que se desarrolla más ampliamente a continuación.

2.1.3.1 Técnica de Depósito por Baño Químico (DBQ).

La técnica DBQ es un método que se diferencia de los demás métodos existentes para síntesis de películas delgadas, por ser un método más sencillo y de bajo costo, el cual no requiere de equipo sofisticado, y que debido a su simplicidad puede implementarse en cualquier laboratorio. Además de que se pueden obtener películas uniformes, adherentes y reproducibles hasta dimensiones a gran escala para aplicaciones en celdas solares. En este método, la síntesis de las películas se lleva a cabo en una solución acuosa. Sin embargo, presenta la desventaja de que el grado de pureza de las películas sintetizadas puede ser más bajo en comparación de los otros métodos, cuyos índices de pureza son bastante elevados.

El método de DBQ consiste básicamente en una reacción química ion por ion, la cual es controlada mediante la adición de un agente complejante. Únicamente se hace uso de un vaso de precipitado (ver Figura 2.3) dentro del cual se agregan los reactivos necesarios para formar el baño químico y a partir del cual se deposite la película sobre un sustrato, como por ejemplo, vidrio.

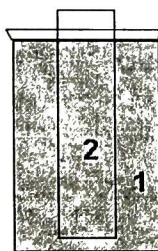


Figura 2.3 Esquema del vaso de precipitado, el cual se compone de: 1) el baño químico y, 2) el sustrato de vidrio.

Los reactivos utilizados incluyen la fuente de iones metálicos (Cd^{++} , Pb^{++} , etc.), la fuente de iones no metálicos (S^- , Te^- , etc.), la fuente de iones OH, y el agente complejante, el cual dependerá del tipo de ion metálico.

Dicho método consiste de cuatro etapas, que son: incubación, nucleación, crecimiento y etapa final. Toda película sintetizada por el presente método debe cursar por estas etapas [29].

En la etapa de *incubación* todos los reactivos participantes en la solución llegan a un equilibrio químico; la etapa de *nucleación* consiste en el recubrimiento de la superficie del sustrato de núcleos de hidróxido del metal estudiado, dichos hidróxidos luego son removidos por una capa de iones no metálicos. La etapa de *crecimiento* da pie al aumento en el grosor de la película con la depositación gradual de los iones metálicos y no metálicos, sobre la capa primaria formada en la etapa anterior. Por último, la *etapa final* indica la detención del crecimiento de la película por agotamiento de los iones en la solución y formación de un polvo fino que se deposita sobre la película recién creada y en el fondo del vaso de precipitado.

Hay que resaltar la importancia del papel que juega el agente complejante en la síntesis de cualquier película delgada semiconductor. El agente complejante en el baño químico tiene como función reducir la concentración de iones metálicos libres, ayudando a prevenir una precipitación rápida del bulto del producto deseado [30].

Por otra parte, la calidad y estructura de las películas delgadas depende de los distintos parámetros preparativos, tales como la velocidad de rotación de los sustratos en la mezcla de reacción, temperatura de depósito de las películas, pH del agente complejante, tiempo de depósito de las películas, concentraciones de los ingredientes básicos, dopaje, etc. Las películas delgadas obtenidas por DBQ generalmente son tratadas térmicamente a diferentes temperaturas y expuestas a distintas atmósferas con el fin de alcanzar las propiedades electro ópticas y estructurales necesarias para la aplicación como una celda solar. Actualmente existen una gran cantidad de materiales que se pueden obtener por esta técnica, área de investigación que ha incrementado en los últimos años, principalmente para la aplicación en el área de celdas solares.

2.1.4 Aplicaciones.

Generalmente, las películas delgadas de CdS son aplicadas en dispositivos electro ópticos tales como celdas fotoconductoras, fotosensores, sensores, materiales láser, guías de onda óptica, y dispositivos ópticos integrados no lineales. Se ha probado también como un material ventana ideal de tipo-n en heterouniones de celdas solares con CuInSe_2 (CIS), CdTe, CdS-TCO, Cu_2S , etc, debido

a su alta transmitancia y baja resistividad; sobre todo con el CdTe continúa siendo un material de gran investigación con el fin de obtener celdas con mayores eficiencias. En este tipo de celda, la fabricación de películas de CdS con baja resistividad es muy importante debido a que ayuda a disminuir la resistencia de hoja del dispositivo y a obtener la región de carga espacial en la zona activa [16].

2.2 Óxidos Conductores Transparentes (TCO)

El estudio de películas de óxidos semiconductores, que pueden llegar a ser altamente conductores y transparentes por medio de un dopaje, ha atraído la atención de muchos investigadores en los últimos tiempos debido a su amplio campo de aplicaciones tanto en la industria como en varias líneas de investigación. El amplio campo de aplicaciones de estos materiales en dispositivos electrónicos ha generado interés más que nada en el crecimiento y caracterización de los mismos. Entre las características que presentan estos materiales se tiene: una transmisión óptica alta en el espectro visible, una alta reflexión en la región infrarroja y una buena conductividad eléctrica.

El primer reporte que se tiene de óxidos conductores transparentes data del año 1907 por Badeker [31], quien preparó CdO por oxidación térmica de películas metálicas de Cd. Existe un gran número de materiales transparentes que pueden ser utilizados en este tipo de aplicaciones, como por ejemplo, In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 y CdIn_2O_4 ; otros materiales como Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 , ZnSnO_3 , GaInO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, y $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ están siendo explorados [32, 33]. Todos estos materiales exhiben conducción tipo-n. Aunque la mayor parte de la investigación y fabricación de ellos ha sido principalmente de In_2O_3 , SnO_2 e ITO. Este último es In_2O_3 dopado con Sn. Así mismo, el SnO_2 ha sido dopado con elementos como F. También se han descubierto materiales transparentes con conducción tipo-p, tales como CuAlO_2 , CuGaO_2 , SrCu_2O_2 , AgInO_2 y ZnO:N [34].

2.2.1 SnO_2 .

Tiene una estructura tipo rutilo tetragonal con grupo espacial $P4_2/mnm$. La celda unitaria contiene seis átomos: dos estaños y cuatro oxígenos, donde cada átomo de Sn está en el centro de seis átomos de oxígeno colocados en las esquinas de un octaedro regular y cada átomo de oxígeno está rodeado por tres átomos de estaño formando un triángulo equilátero (ver Figura 2.4).

Las constantes de red son $a = 4.74 \text{ \AA}$ y $c = 3.19 \text{ \AA}$. Los radios iónicos para O^{2-} y Sn^{4+} son de 1.4 y 0.71 \AA , respectivamente.

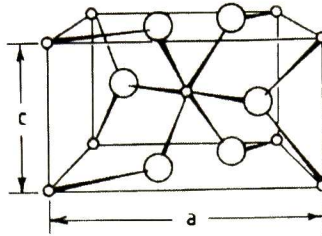


Figura 2.4 Celda unitaria de la estructura cristalina del SnO_2 . Los círculos grandes representan a los átomos de oxígeno y los círculos pequeños a los átomos de estaño [32].

El SnO_2 presenta una masa molecular de 150.69 g/mol, un punto de fusión de 1630°C y una densidad de 6.85 g/cm^3 . Es insoluble en agua y etanol, y soluble en soluciones alcalinas concentradas calientes [11]. Presenta una energía E_g directa de 3.7 – 4.6 eV; y una constante dieléctrica de 12 ($\mathbf{E} \parallel a$) y 9.4 ($\mathbf{E} \parallel c$). Su índice de refracción es de 1.8 – 2.2. Asimismo, la red tiene 15 modos normales ópticos de vibración [32].

2.2.2 In_2O_3 .

El In_2O_3 presenta dos estructuras cristalinas: la bixbita cúbica (también conocida como estructura de óxidos de tierras raras tipo C) con grupo espacial $\text{Ia}\bar{3}$ y constante de red $a = 10.12 \text{ \AA}$, y la estructura corindón o hexagonal (estructura del Al_2O_3) con constantes de red $a = 5.49 \text{ \AA}$ y $c = 14.51 \text{ \AA}$, y grupo espacial $\text{R}\bar{3}\text{c}$. Ambas estructuras cristalinas son presentadas en la Figura 2.5.

En la estructura bixbita cúbica, que es la más común, los átomos de indio tienen número de coordinación 6, mientras que los átomos de oxígeno, 4, y se pueden describir como octaedros deformados. La estructura cúbica está compuesta de ocho celdas unitarias tipo fluorita con vacancias sistemáticas de oxígeno. La celda unitaria contiene 80 átomos. Cristalográficamente, esta estructura presenta dos sitios de indio no equivalentes: un sitio asociado a la separación In-O de 2.18 \AA y átomos de O situados cercanamente en las esquinas de un cubo con dos de ellas no ocupadas opuestas diagonalmente entre sí por el átomo central, y el otro sitio está asociado con separaciones no equivalentes de In-O de 2.13, 2.19 y 2.23 \AA y por átomos de O situados cercanamente en las esquinas de un cubo con dos de ellas opuestas diagonalmente por una cara no ocupada. Con respecto a la estructura cristalina hexagonal o corindón, no existe mucha información a la fecha, lo que se

sabe es que el In_2O_3 puede llegar a presentarla, debido a su similitud con el material que recibe este nombre: el Al_2O_3 . En esta estructura, que puede ser vista en la Figura 2.5, los círculos grandes representan a los átomos de In, mientras que los chicos a los de O [32, 35-39].

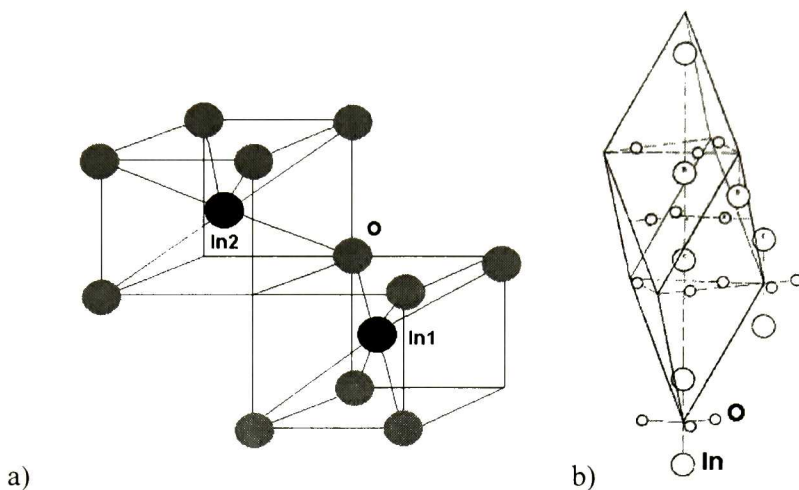


Figura 2.5 Estructuras cristalinas del In_2O_3 : a) bixbita cúbica, y b) corindón.

La masa molecular del In_2O_3 es de 277.64 g/mol. El punto de fusión es igual a 1913°C y su densidad a 7.18 g/cm^3 . Es insoluble en agua y soluble en ácidos calientes. Presenta una energía E_g directa de 3.5 a 3.75 eV, una constante dieléctrica de 8.9, y un índice de refracción de 2.0-2.1 [32].

2.2.3 ITO.

Las películas de ITO preparadas por distintas técnicas son siempre policristalinas. Este material presenta las dos estructuras cristalinas del In_2O_3 , pero su constante de red usualmente es más grande, y este incremento se debe a la incorporación substitucional de Sn^{4+} en sitios In^{3+} , ó a la incorporación de iones Sn en sitios intersticiales. Asimismo, este valor depende también de la técnica de síntesis de las películas. Sin embargo, se ha visto que es más común obtener películas de ITO con estructura bixbita en las diferentes técnicas de síntesis [32, 35].

El valor de la constante de red para la estructura bixbita es de $a = 10.12\text{-}10.31 \text{ \AA}$, mientras que para la estructura corindón dichos valores oscilarán sobre $a = 5.49 \text{ \AA}$ y $c = 14.51 \text{ \AA}$, a semejanza del In_2O_3 [36].

El ITO presenta una energía E_g directa de 3.5 a 4.6 eV para la estructura bixbita, y un índice de refracción de 1.8-2.1 [32].

2.2.4 Aplicaciones de los TCO.

Sus mayores aplicaciones han sido en dispositivos electrónicos tales como celdas solares, colectores de calor solar, sensores de gases, reflectores de calor, dispositivos electrocrómicos, etc. La alta transparencia de estos materiales en el espectro solar, aunado a su alta reflectividad en el espectro infrarrojo, los hace muy atractivos para ser usados como materiales transparentes reflectores de calor. Si la conductividad del material es lo suficientemente grande, la emitancia térmica es baja, de lo cual encuentran una amplia aplicación como ventanas aislantes y aislantes térmicos en lámparas.

2.2.5 Métodos de Crecimiento de los TCO.

Para poder llevar a cabo las aplicaciones antes mencionadas, es necesario controlar los parámetros de depósito de estos materiales, ya que entre las distintas técnicas de depósito usualmente el mismo material se obtiene con diferentes propiedades físicas. Esto se debe particularmente a la presencia de elementos dopantes específicos al momento del depósito, ya que dichos dopantes propician cambios importantes en la morfología, estructura y naturaleza del material a depositar, y por consiguiente, a sus propiedades ópticas y eléctricas. Entre las técnicas específicas que se han utilizado para crecer estas películas se incluyen depósito por vapor químico, evaporación de materiales óxidos, evaporación reactiva de metales en la presencia de oxígeno, evaporación reactiva asistida por plasma, erosión catódica de blancos de materiales óxidos, erosión catódica reactiva de metales, etc. Debido a que las películas conductoras transparentes estudiadas en la presente tesis fueron obtenidas por la técnica de erosión catódica, se hace a continuación una breve descripción de su fundamento.

2.2.5.1 Técnica de Erosión Catódica.

La técnica de erosión catódica, también conocida como sputtering, es una de las técnicas más versátiles utilizadas actualmente para el depósito de películas conductoras transparentes, ya que permite obtener películas con excelente calidad para las diferentes aplicaciones con las que cuentan. Entre las ventajas que ofrece este sistema de crecimiento se tiene: obtención de películas con alta pureza, control del crecimiento de las películas en sus diferentes parámetros como presión de los gases utilizados, potencias, tiempos y temperaturas de depósito, etc. Se obtienen películas homogéneas y fuertemente adheridas al substrato, y permite controlar el grosor de las películas. Esta técnica de crecimiento implica la creación de un plasma en un medio vacío, que usualmente es un gas inerte como el argón, por aplicación de un cierto voltaje entre un cátodo y un ánodo (ver Figura 2.6). El cátodo se localiza en el porta blanco y el ánodo en el porta substrato, y estos se encuentran frente a frente separados por una cierta distancia (aproximadamente 5 cm). Inmediatamente el

blanco empieza a ser bombardeado por iones del plasma formado, los cuales logran desprender átomos del blanco, y estos son depositados gradualmente sobre el sustrato formando la película. De esta forma la película va incrementando su grosor, y así será hasta que se detenga el voltaje aplicado.

La presión a la cual generalmente trabaja el sistema de erosión es de $10^{-2} - 10^{-3}$ Torr. Este tipo de sistema así descrito corresponde a un equipo de erosión catódica DC o DC sputtering (DC = corriente directa, siglas en inglés), pero también existen dos modalidades más de este equipo que son: RF (o RF sputtering, donde RF = radiofrecuencia) y magnetrón. El equipo de RF consiste en conectar un generador de alta frecuencia entre los electrodos, mientras que el equipo de magnetrón en utilizar una descarga de gas realzado por el mismo magnetrón. Además, los tres tipos de erosión catódica se pueden utilizar como reactivos y no reactivos [32].

Para el depósito de las películas del presente trabajo, se utilizó un equipo sputtering modelo V3 marca *Intercovamex* con magnetrón de 500 W. Las condiciones de depósito fueron: potencia de 40 W, corriente de 0.413 A, y voltaje de 97 V.

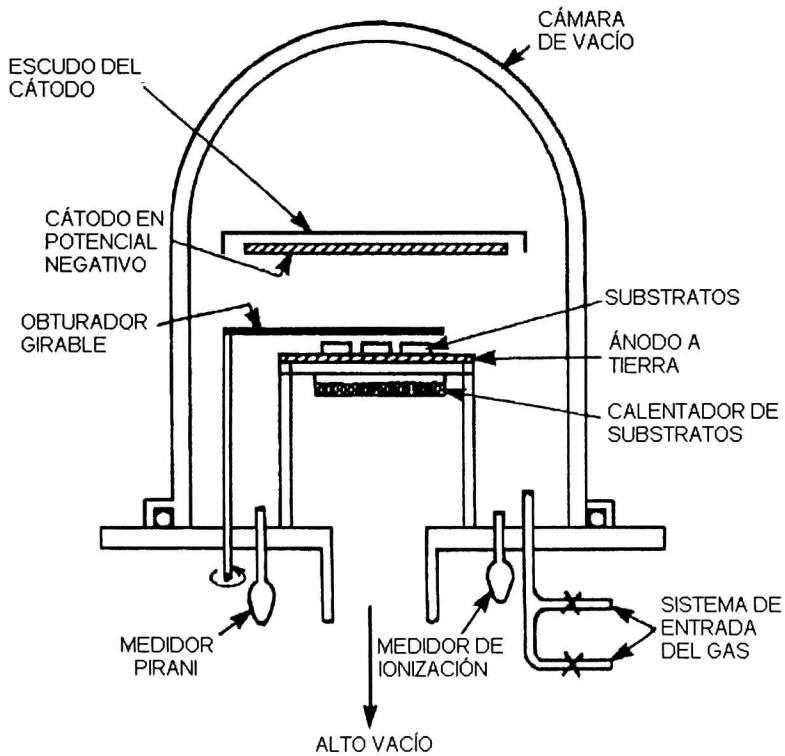


Figura 2.6 Sistema de erosión catódica para crecimiento epitaxial de películas semiconductoras [32].

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Síntesis de Películas Delgadas

La metodología utilizada para la síntesis de muestras a estudiar, CdS, In₂O₃, SnO₂ e ITO, se describe a continuación.

3.1.1 Películas Delgadas de CdS.

Para llevar a cabo el depósito de las películas de CdS en los dos estudios realizados, descritos en las secciones siguientes, se preparó un baño químico con las soluciones referidas en la Tabla 3.1. Los reactivos utilizados para formar dichas soluciones fueron:

Cloruro de cadmio, cristales. CdCl₂•2.5H₂O

Reactivo *Baker*, PM = 228.34

Citrato de sodio, dihidrato, granular. HOC(COONa)(CH₂COONa)₂•2H₂O

Reactivo *Baker*, PM = 294.10

Hidróxido de potasio, perlas. KOH

Reactivo *Baker*, PM = 56.10

Tiourea, cristales. (NH₂)₂CS

Reactivo *Baker* 99.0 %, PM = 76.125

Solución de ácido bórico / cloruro de potasio / hidróxido de sodio

Buffer pH 10.0 ± 0.02 a 25°C, *Hycel de México*

En este baño químico el CdCl₂ es la fuente de iones Cd, el citrato de sodio (C₆H₅Na₃O₇) es el agente complejante, la tiourea la fuente de iones S, y el KOH la fuente de iones OH. Los depósitos fueron realizados sobre sustratos de vidrio Corning limpiados previamente con agua corriente y jabón, y agua deionizada.

Tabla 3.1 Volúmenes requeridos de soluciones para formar el baño químico pro-depósito de películas de CdS.

Volumen (ml)	Solución
25	CdCl ₂ •2.5H ₂ O 0.08 M
20	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ •2H ₂ O 1 M
10	Tiourea 1 M
5	Buffer (H ₃ BO ₃ /KCl/NaOH) pH=10.0
5	KOH 1 M
35	agua deionizada

Para los tratamientos térmicos en atmósfera de aire se hizo uso de un horno convencional de Industrias Sola Basic *Lindberg*, y para los tratamientos térmicos en atmósfera reductora de H₂ + N₂ se utilizó un horno de tubo de cuarzo 21100 *Thermolyne*. Los gases requeridos para estos últimos tratamientos fueron una mezcla de H₂(10%) + N₂(90%) INFRA, y N₂ de ultra alta pureza INFRA (99.999% mínimo) para el enfriamiento de las muestras después del tratamiento en presencia de la mezcla.

3.1.1.1 CdS Dopado con Indio.

Se crecieron películas delgadas de CdS sobre sustratos de vidrio Corning por medio de la técnica de DBQ, con tiempos de depósito de 2 horas y a una temperatura de 70°C.

A la mitad de las películas obtenidas se les depositó una película de In metálico por medio de la técnica de erosión catódica (películas In/CdS), quedando la otra mitad de películas de CdS sin depósito de In como punto de comparación. Para esto se utilizó un equipo de r.f. sputtering marca *Plasma Sciences Inc.*, modelo CrC-100 con potencia RF200W. Los parámetros de depósito fueron: una potencia de 11.2 W, presión de 7 mT, tiempo de depósito de 1.5 minutos, y distancia blanco-sustrato de 4.5 cm. Se escogió tanto una película de CdS (grosor \cong 130 nm) como una de In/CdS (grosos: In \cong 50 nm y CdS \cong 130 nm) para ser fraccionadas en pedazos de aproximadamente 1 cm² de área, y darles tratamiento térmico (TT) en atmósfera oxidante (aire) a cada fracción, a temperaturas de 200, 250, 275, 300, 350, 400 y 450°C, por una hora, respectivamente.

3.1.1.2 CdS con TT en Atmósfera Oxidante y Reductora.

Se obtuvieron dos series de películas delgadas de CdS (series Bb1 y Bb2), con distintos tiempos de depósito, sobre sustratos de vidrio Corning por medio de la técnica de DBQ. Se hizo

uso para tal fin de la fórmula descrita en la sección 3.1.1 con diferencia en la fuente de iones OH, siendo para la serie Bb1 de 5 ml de NH₄OH 4 M, y de 5 ml de KOH 1 M para la serie Bb2.

Los tiempos de depósito de las películas en ambos baños químicos fueron de 15, 30, 60, 90 y 120 minutos. Las muestras que fueron depositadas por 15, 30 y 90 minutos de la serie Bb2 fueron las escogidas para darles TT en atmósfera de aire (muestras Bb2-15, Bb2-30 y Bb2-90 respectivamente) por ser la serie con uso de KOH en la mezcla de reacción, mientras que las de una hora de depósito de ambas series, Bb1 y Bb2, fueron las escogidas para darles TT en atmósfera reductora de H₂ + N₂ (muestras Bb1-60 y Bb2-60, respectivamente) para a la vez comparar las dos mezclas de reacción con diferentes fuentes de OH⁻. Las temperaturas de TT fueron de 200, 225, 250, 275, 300, 350, 400, 450 y 500°C, por una hora, para ambas atmósferas. Nuevamente, cada película fue fraccionada en pedazos de alrededor de 1 cm² para ser tratadas térmicamente en las temperaturas indicadas.

3.1.2 Óxidos Conductores Transparentes.

Los TCO que se prepararon fueron: In₂O₃, SnO₂ e ITO. Las técnicas utilizadas para el depósito de las películas respectivas fueron por erosión catódica del metal con oxidación posterior de las muestras, y por erosión catódica reactiva. En las siguientes secciones se detallará el procedimiento particular para la obtención de cada uno de ellos.

Los crecimientos fueron realizados en un equipo DC sputtering modelo V3 marca *Intercovamex* con magnetrón 500 W, a una potencia de 40 W, corriente de 0.413 A, y un voltaje de 97 V. El flujo del gas Ar fue de 3.45 sccm y la distancia blanco-substrato fue de 5 cm. Todas las películas fueron depositadas sobre substratos de vidrio Corning limpiados previamente por un proceso minucioso cuyos pasos fueron los siguientes:

1. Lavar con jabón en polvo y enjuagar con agua corriente.
2. Enjuagar los vidrios con agua deionizada y colocarlos en ultrasonido con agua deionizada por 10 minutos.
3. Enjuagar los vidrios con etanol y ponerlos en una mezcla de acetona-xileno-etanol 1:1:1 en el ultrasonido por 10 minutos.
4. Enjuagar los vidrios con acetona y meterlos en ultrasonido con acetona por 5 minutos.
5. Enjuagarlos con etanol y colocarlos en ultrasonido por 5 minutos en etanol.
6. Secar los vidrios con N₂.

En una parte del trabajo también se utilizaron substratos de cuarzo los cuales se limpiaron con agua corriente y jabón seguido de un enjuague con agua deionizada. Los blancos de In y Sn fueron elaborados a partir de los metales respectivos, con alta pureza, a partir de un prensado y también mediante fundición del mismo. Para el depósito de las películas delgadas de ITO se hizo uso del blanco de In, al cual se le colocaron encima pedacitos metálicos de Sn de tal forma que cubriera \cong 10% del área total de la superficie del blanco.

Para los tratamientos térmicos en atmósfera de aire se hizo uso de un horno convencional *Thermolyne* modelo 1300, y para los tratamientos térmicos en atmósfera reductora de $H_2 + N_2$ se utilizó un horno de tubo de cuarzo 21100 *Thermolyne*. Los gases requeridos para estos últimos tratamientos fueron una mezcla de $H_2(10\%) + N_2(90\%)$ INFRA, y N_2 INFRA de ultra alta pureza (99.999% mínimo) para el enfriamiento de las muestras después del tratamiento en presencia de la mezcla.

3.1.2.1 Películas Delgadas de In_2O_3 .

Se depositaron películas de In metálico sobre vidrio Corning, con tiempo de depósito de 30 segundos, a partir de la técnica de erosión catódica. Las condiciones de depósito a las que fueron crecidas las películas metálicas fueron: un vacío primario de la cámara de 9×10^{-3} Torr, alto vacío (presión base) de 8×10^{-6} Torr y vacío final de la cámara en presencia del gas argón (presión de trabajo) de 2×10^{-2} Torr. A las películas obtenidas de In se les cortó un pedacito de la parte céntrica, y seguidamente se dio TT en presencia de aire por un tiempo de una hora para obtener In_2O_3 . Las temperaturas utilizadas fueron de 350, 400, 450 y 500°C.

3.1.2.2 Películas Delgadas de SnO_2 .

Este tipo de conductor transparente se obtuvo mediante dos formas: por depósito de películas metálicas de Sn a partir de la erosión de un blanco de Sn metálico con posterior TT en atmósfera oxidante a las temperaturas de 350, 400, 450 y 500°C, y, por otra parte, también se crecieron películas delgadas de SnO_2 a partir de la técnica de erosión catódica reactiva, en la cual se introduce O_2 en la cámara de depósito y éste reacciona con el metal para depositar inmediatamente el material conductor. Las condiciones de depósito a las que fueron crecidas las películas metálicas para oxidarlas subsecuentemente fueron: un vacío primario de la cámara de 3×10^{-2} Torr, presión base de 8×10^{-6} Torr, y presión de trabajo de 2×10^{-2} Torr. El tiempo de depósito de las películas mediante el depósito de Sn por erosión catódica con oxidación posterior fue de 30 segundos, mientras que las obtenidas por erosión catódica reactiva fueron de 1.5 y 3 minutos. Para esto último se escogieron

cinco condiciones distintas de flujos de gases Ar y O₂ para llevar a cabo los depósitos, de acuerdo a como se menciona en la Tabla 3.2. Las condiciones de vacío para llevar a cabo estos depósitos son de los mismos órdenes de magnitud de las películas metálicas descritos anteriormente.

Tabla 3.2 Condiciones de flujo de gases Ar y O₂ utilizadas para el depósito de películas de SnO₂.

Condición	Flujo de Ar (sccm)	Flujo de O ₂ (sccm)
1	3.3	2.4
2	3.35	2.55
3	3.375	2.625
4	3.4	2.7

3.1.2.3 Películas Delgadas de ITO.

Igual que en las películas de SnO₂, este tipo de material también se obtuvo mediante las dos formas descritas en la sección precedente y con los mismos órdenes de magnitud en las presiones de la cámara de vacío (ver sección 3.1.2.2). Por otro lado, como resultó que con una temperatura de TT a 500°C se obtuvieron películas de ITO con muy baja resistividad, se prepararon dos series más de películas de ITO por depósito de metales In y Sn (cantidad diferente de Sn para cada serie) y TT posterior a 500°C por una hora, pero con diferentes tiempos de depósito, siendo estos de 20, 25, 30 y 35 segundos. Aparte se crecieron películas de ITO por medio de la técnica de erosión catódica reactiva a temperatura ambiente utilizando las condiciones de gases Ar y O₂ 2, 3 y 4 descritas anteriormente en la Tabla 3.2, e incorporando una condición más, la condición 5 (ver Tabla 3.3). Los tiempos de depósito de las películas de ITO para este caso fueron de 2 y 3 minutos. Las condiciones de vacío para llevar a cabo estos depósitos fueron: vacío primario de 2×10^{-2} Torr, presión base de 8×10^{-6} Torr, y presión de trabajo de 2×10^{-2} Torr.

Tabla 3.3 Condiciones de flujo de gases Ar y O₂ utilizadas para el depósito de películas de ITO.

Condición	Flujo de Ar (sccm)	Flujo de O ₂ (sccm)
2	3.35	2.55
3	3.375	2.625
4	3.4	2.7
5	3.45	2.8

También se crecieron películas por medio de la técnica de erosión catódica reactiva con aplicación de temperatura al sustrato al momento del depósito: primero una serie a 300°C con variación en el flujo del gas O₂ (3, 4, 5, 6 y 7 sccm de O₂), y después una segunda serie con variación en la temperatura del sustrato (100, 200, 250 y 330°C) y flujo de gas O₂ fijo en 5 sccm. Las dos series con tiempos de depósito de 2 minutos por muestra. Las condiciones de vacío para estos casos fueron: vacío primario de 2×10^{-2} mbar, presión base de 5×10^{-6} mbar, y presión de trabajo de 7×10^{-2} mbar.

3.2 Caracterización de Películas Delgadas

Las técnicas de caracterización son una herramienta muy valiosa para el estudio de las propiedades físicas y químicas de un determinado material, ya que la obtención de mediciones conduce al reconocimiento del material desconocido y establece relaciones entre las condiciones de preparación con las propiedades del material.

Las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las distintas muestras fueron difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido con microanálisis químico EDAX, espectroscopia de reflexión y transmisión óptica, espectroscopia Raman, y cálculo de la resistividad, por lo que se hará referencia a las mismas en las siguientes secciones.

3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal, estos interactúan con los planos paralelos de dicho cristal con determinados ángulos θ (ver Figura 3.1). Esta interacción se logra en el momento en que un rayo X en particular es dispersado en la superficie (primer plano) por los átomos constituyentes del mismo. Los rayos X que no son dispersados en este primer plano, pueden hacerlo en el segundo, tras atravesar el primer plano, mediante la interacción de los mismos con los átomos de este plano, y los rayos X que tampoco son dispersados en el segundo plano, pueden hacerlo en el tercer plano, y así sucesivamente. De esta manera, tendremos finalmente la difracción de los rayos X.

Cuando los rayos X con la misma longitud de onda son dispersados y están en fase, se refuerzan produciendo una longitud de onda con amplitud doble, y ésta última puede ser observada

como una señal grande mediante el uso de un detector. Este detector puede ser una placa fotográfica o un dispositivo para registro.

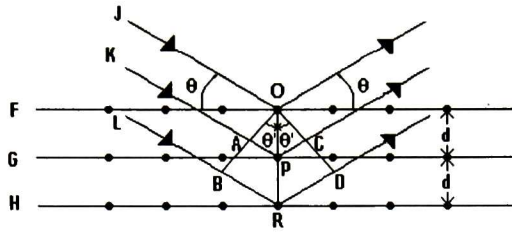


Figura 3.1 Difracción de rayos X por un cristal.

Por cada vez que se observe en el detector una señal grande se deberá a que las longitudes de onda de los rayos X se encuentran en fase cumpliéndose la *Ley de Bragg*, cuya ecuación es:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3.1)$$

Una vez que se cumple la Ley de Bragg en un determinado material cristalino, al incidir el haz de rayos X sobre el mismo, se obtiene una señal en el detector, la cual, en el caso de existir un solo tipo de cristal en el material se registrará como un único pico con determinada intensidad relativa.

El ángulo θ (a máxima intensidad I) se refiere al ángulo con el cual los rayos X logran difractar con el mismo ángulo θ al interactuar con los planos cristalinos del material. Este mismo ángulo θ , llamado *Ángulo de Bragg*, puede determinarse mediante dicho patrón, y con la Ley de Bragg se puede obtener la distancia existente entre los planos paralelos a la superficie del cristal (de la ecuación 3.1):

$$d = \frac{n\lambda}{2 \text{sen } \theta} \quad (3.2)$$

Si la muestra se cambia de orientación con respecto a la incidencia de los rayos X se obtiene un patrón similar con diferente ángulo θ . Por lo tanto, la distancia interplanar d también será distinta. Con el valor de d puede ser obtenida la constante de red, que para el caso de estructuras cúbicas se calcula mediante la ecuación 3.3, y para estructuras hexagonales se obtiene mediante la ecuación 3.4.

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.4)$$

En estas ecuaciones a y c son las constantes de red, d es la distancia interplanar, mientras que h , k y l son los índices de Miller de la estructura cristalina.

Las películas policristalinas se componen de agregados, los cuales a su vez están formados de varios cristalitos. El tamaño de estos cristalitos (tamaño de grano) puede ser obtenido mediante la fórmula de *Debye-Scherrer*:

$$t_g = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.5)$$

donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X que se necesita para satisfacer la Ley de Bragg, θ es el ángulo que de igual manera debe satisfacer la Ley de Bragg, y B es el ancho medio del pico en radianes. El ancho medio del pico se obtiene al dividir primero por la mitad la altura del pico de difracción, y después medir el ancho del pico a esta misma mitad.

Las mediciones de DRX en las muestras estudiadas se llevaron a cabo en el CINVESTAV Unidad Querétaro, y se utilizó un difractómetro *Rigaku D/max-2100*.

A partir de los patrones de difracción obtenidos se hizo un ajuste con mínimos cuadrados por medio del uso de un programa de computadora llamado *Peak Fit*. Con este mismo programa y el patrón ajustado se obtuvieron las constantes de red y tamaño de grano de cada muestra.

3.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con Microanálisis Químico EDAX.

Los microscopios electrónicos comienzan su aparición comercial a mediados de los años 1960. A pesar de los continuos cambios que hacían los fabricantes de microscopios para afinar la tecnología y hacerlos mejorar en su funcionamiento, los microscopios electrónicos se mantuvieron sin cambios en su forma más básica por casi 20 años. Las muestras tienen que estar limpias, secas y tener conductividad eléctrica. Se caracteriza porque la muestra que se encuentra dentro de la cámara se puede observar en 3 modos distintos: alto vacío (como un barrido convencional), bajo vacío y ambiental. La ventaja sustancial de este tipo de microscopio respecto del barrido convencional, es la posibilidad de observar muestras húmedas, sustancias orgánicas, etc., es decir, en su estado natural, como así también observar sustancias inorgánicas (crecimiento cristalino, etc.). Además este equipo tiene incorporada una microsonda, que permite analizar en forma semicuantitativa los diferentes componentes de la muestra que se esté observando. Este equipamiento adicional permite el análisis

de defectos en vidrios y en materiales cerámicos, elementos componentes de rocas, etc. El MEB tiene capacidad para análisis de muestras no conductoras que incluyen, entre otras: cerámicos, plásticos, material biológico, fibras y especímenes con desprendimientos de gases, sin necesidad de preparación previa como en los microscopios de barrido convencionales de alto vacío [40-42]. El detector de rayos X de dispersión de energías recibe el espectro total emitido por todos los elementos de la muestra a la vez. Para cada fotón de rayos X incidente el detector genera un impulso eléctrico cuya altura será proporcional a la energía del fotón. Los distintos impulsos eléctricos generados son separados y almacenados en función de su valor con ayuda de un analizador de altura de impulsos multicanal.

Para la caracterización de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido ambiental marca *Philips* y modelo XL30 ESEM con microsonda de análisis químico elemental de rayos X marca *EDAX*. Dicho microscopio utilizado se encuentra ubicado en el CINVESTAV Unidad Querétaro.

3.2.3 Espectroscopia de Reflexión y Transmisión Óptica.

Cuando una onda plana alcanza la superficie plana AB, que separa al medio 1 del medio 2, se transmite una onda al segundo medio y otra regresa al medio 1. Estas son las ondas refractadas y reflejadas, respectivamente (ver Figura 3.2). En esta figura, los ángulos ϕ_1 , ϕ_1' y ϕ_2 son los ángulos de incidencia, reflexión y de refracción. El segundo medio está caracterizado por su índice de refracción complejo, \tilde{N}_2 , y su grosor. En el índice de refracción complejo \tilde{N} (ecuación 3.6), la parte real n es el índice de refracción y la parte imaginaria k , el coeficiente de extinción:

$$\tilde{N} = n - jk \quad (3.6)$$

En los materiales dieléctricos n es una medida inversa de la velocidad de fase v en el material, relacionada a la velocidad de la luz en el espacio vacío c como:

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.7)$$

El coeficiente de extinción k es una medición de qué tan rápido disminuye la intensidad de la luz a medida que ésta pasa a través del material.

Tanto el *índice de refracción* como el *coeficiente de extinción* dependen de la longitud de onda (y por lo tanto de la frecuencia), y tal dependencia se denomina relación de dispersión. En conjunto son llamados *constantes ópticas* [43, 44].

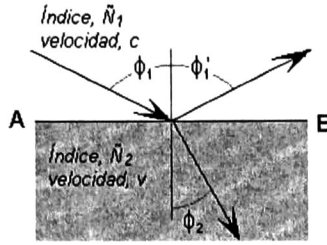


Figura 3.2 Luz interactuando con una interfase plana paralela, entre el aire y un material con índice de refracción complejo \tilde{N}_2 [43].

Volviendo a la Figura 3.2, las direcciones de las tres ondas están relacionadas por las tres leyes básicas siguientes:

- 1) Las direcciones de incidencia, refracción y reflexión están en un mismo plano, que es normal a la superficie de separación, y por lo tanto, dicha superficie contiene a la normal N.
- 2) El ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, es decir,

$$\phi_1 = \phi_1' \quad (3.8)$$

- 3) El cociente entre el seno del ángulo de incidencia y el seno del ángulo de refracción es constante. Esto se llama *Ley de Snell*, y se expresa

$$\frac{\text{sen } \phi_1}{\text{sen } \phi_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.9)$$

Esto tratándose de un material dieléctrico, pero la *Ley de Snell* puede escribirse de una forma más general como:

$$\tilde{N}_1 \text{sen} \phi_1 = \tilde{N}_2 \text{sen} \phi_2 \quad (3.10)$$

La reflectancia, denotada como R , es el cociente entre las intensidades de la luz reflejada e incidente. Esta es la cantidad que es medida en todos los instrumentos de reflexión. Hay que recordar que la intensidad es proporcional al módulo cuadrado de la amplitud de la onda. Cuando sólo se considera una interfase, este cociente es llamado *coeficiente de reflexión de Fresnel*, y será distinto para las ondas "s" (perpendiculares al plano de incidencia) y para las ondas "p" (paralelas al plano de incidencia) del campo eléctrico (de las palabras en alemán "senkrecht" y "parallel"). Para la Figura 3.2, los coeficientes de reflexión de Fresnel serán

$$r_{12}^p = \frac{\tilde{N}_2 \cos \phi_1 - \tilde{N}_1 \cos \phi_2}{\tilde{N}_2 \cos \phi_1 + \tilde{N}_1 \cos \phi_2} \quad r_{12}^s = \frac{\tilde{N}_1 \cos \phi_1 - \tilde{N}_2 \cos \phi_2}{\tilde{N}_1 \cos \phi_1 + \tilde{N}_2 \cos \phi_2} \quad (3.11)$$

$$R_p = |r_{12}^p|^2 \qquad R_s = |r_{12}^s|^2 \qquad (3.12)$$

donde los superíndices se refieren a las ondas "p" y "s" y los subíndices a los medios que separa la interfase. De forma análoga, las ecuaciones para la transmitancia, denotada como T , serán

$$t_{12}^p = \frac{2\tilde{N}_1 \cos \phi_1}{\tilde{N}_2 \cos \phi_1 + \tilde{N}_1 \cos \phi_2} \qquad t_{12}^s = \frac{2\tilde{N}_1 \cos \phi_1}{\tilde{N}_1 \cos \phi_1 + \tilde{N}_2 \cos \phi_2} \qquad (3.13)$$

$$T_p = \frac{\tilde{N}_2 \cos \phi_2}{\tilde{N}_1 \cos \phi_1} |t_{12}^p|^2 \qquad T_s = \frac{\tilde{N}_2 \cos \phi_2}{\tilde{N}_1 \cos \phi_1} |t_{12}^s|^2 \qquad (3.14)$$

Cuando existe más de una interfase, como sucede en una película delgada sobre un substrato de vidrio, la luz incidente sobre la película (interfase 1) es reflejada al medio 1 (aire) y una parte es transmitida al medio 2; después, la luz que fue transmitida anteriormente es de nuevo reflejada por la interfase 2 y otra parte es transmitida al substrato (medio 3), y la luz que fue reflejada en la interfase 2 es transmitida al medio 1. Este evento se repite para cada luz transmitida al medio 2 y que es reflejada hacia la interfase 1 y luego transmitida al medio 1, como se puede ver en la Figura 3.3. Cada transmisión sucesiva hacia el medio 1 es más pequeña que la anterior, y las series infinitas de ondas parciales resultan en la onda reflejada [43].

Para una película delgada (dos interfaces) tenemos los coeficientes complejos de reflexión

$$R^P = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-j2\beta)} \qquad R^S = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-j2\beta)} \qquad (3.15)$$

y los coeficientes complejos de transmisión

$$T^P = \frac{t_{12}^p + t_{23}^p \exp(-j\beta/2)}{1 + t_{12}^p t_{23}^p \exp(-j2\beta)} \qquad T^S = \frac{t_{12}^s + t_{23}^s \exp(-j\beta/2)}{1 + t_{12}^s t_{23}^s \exp(-j2\beta)} \qquad (3.16)$$

donde

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \tilde{N}_2 \cos \phi_2$$

es el cambio de fase en la onda a medida que se mueve desde arriba de la película hasta el fondo de la misma. Por lo tanto, 2β es la diferencia de fase entre la parte de la onda reflejada desde la superficie y entre la parte de la onda que ha atravesado la película dos veces [43].

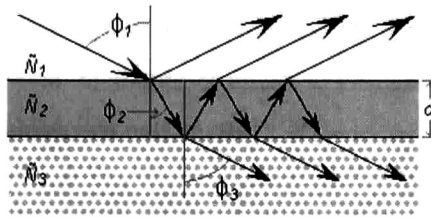


Figura 3.3 Reflexiones y transmisiones para dos interfases. La onda reflejada resultante se compone de la onda reflejada inicialmente y las series infinitas de ondas con las cuales son transmitidas del medio 2 hacia el medio 1 [43].

Las mediciones de reflexión y transmisión de las películas delgadas fueron hechas en un equipo *FilmTek*TM 3000 (SCI, Inc.) que comprende la región UV-visible del espectro, desde 240 a 840 nm aproximadamente, bajo incidencia normal. Tales mediciones fueron llevadas a cabo en el CINVESTAV Unidad Querétaro.

Básicamente, las mediciones ópticas se realizan haciendo incidir un haz de luz sobre la muestra para obtener un haz reflejado y otro transmitido. Tanto el haz reflejado como el transmitido son distinguidos por sus detectores respectivos (ver Figura 3.4). Las mediciones de Reflexión y transmisión se realizan una vez que los haces de luz, tanto reflejado como transmitido, son detectados y mediante una calibración se obtienen las razones de la luz reflejada entre la incidente y la luz transmitida entre la incidente, y entonces se elabora un modelo físico que queda grabado en el programa del equipo mencionado y que es el que describirá a la muestra. Por medio de este modelo se lleva a cabo el ajuste de los datos experimentales obtenidos en la medición, para disminuir la diferencia de los mismos con respecto al modelo [45].

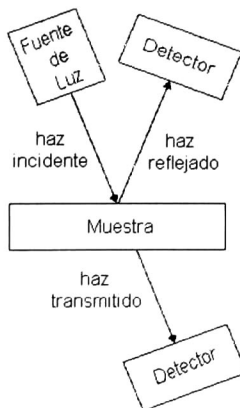


Figura 3.4 Componentes básicos para mediciones ópticas de reflexión y transmisión [45].

Junto con las mediciones de reflexión y transmisión realizadas sobre las muestras, también se obtienen las constantes ópticas n y k para cada longitud de onda. De igual forma, el equipo de reflexión y transmisión proporciona, mediante el ajuste del modelo a los datos experimentales, los valores de espesor y rugosidad, ambos en nanómetros.

3.2.4 Espectroscopia Raman (ER).

Chandrasekhara V. Raman (1888-1970) fue el científico hindú que dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares, cuyo trabajo fue inspirado por los trabajos de Rayleigh. En un proceso de colisión inelástico entre un fotón y moléculas pertenecientes a un sólido, el fotón pierde energía al excitar vibraciones típicas de las moléculas. La pérdida de energía de los fotones incidentes se analiza con un espectrómetro óptico. El espectro vibracional "Raman" es único para cada tipo de material y sirve como una "huella digital" para identificarlo. Sabemos que los fotones interactúan con las moléculas para inducir transiciones entre sus estados de energía. En ER se utiliza el lenguaje de teoría de partícula y se dice que un fotón es dispersado por el sistema molecular. La mayoría son dispersados elásticamente, un proceso que es llamado dispersión Rayleigh. En la dispersión Rayleigh, el fotón emitido tiene la misma longitud de onda al fotón absorbido. La ER está basada en el efecto Raman, el cual es la dispersión inelástica de fotones por moléculas. Este efecto comprende una fracción muy pequeña, alrededor de 1 entre 10^7 de los fotones incidentes. En la dispersión Raman, las energías de los fotones incidentes y dispersados son diferentes. Un diagrama de energía simplificado que ilustra estos conceptos se presenta en la Figura 3.5.

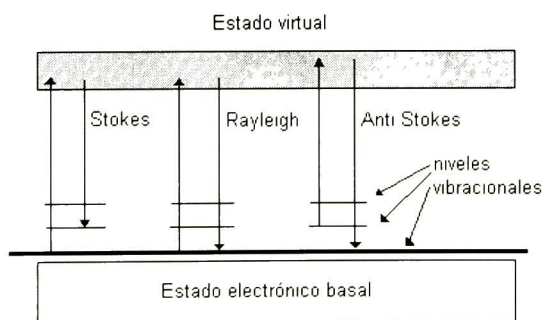


Figura 3.5 Diagrama esquemático del fundamento de la ER.

Para la línea Stokes, la energía de la radiación dispersada es menor que la radiación incidente, mientras que para la línea anti-Stokes la energía de la radiación dispersada es mayor que la radiación incidente. La energía incrementada o atenuada a partir de la excitación está relacionada a la energía vibracional localizada en el estado electrónico basal de las energías vibracionales de la molécula, y por lo tanto, los números de onda de las líneas Stokes y anti-Stokes son una medida directa de las energías vibracionales de la molécula. La Mecánica Cuántica precisa que sólo ciertas frecuencias y desplazamientos bien definidos están permitidos. Estos son conocidos como *modos normales de vibración* de la molécula. Una molécula lineal con N átomos tiene $3N-5$ modos normales, mientras que una molécula no lineal, $3N-6$. Existen varios movimientos que contribuyen a los modos normales. Algunos ejemplos son: movimiento de tensión entre los átomos enlazados, y movimiento de flexión entre tres átomos conectados por dos enlaces [46-48].

Esta técnica fue empleada en este trabajo para caracterizar únicamente las películas delgadas de CdS, y se utilizó un equipo Raman con láser iónico de argón LEXEL modelo 95 y con espectrofotómetro doble 0.85 m SPEX modelo 1403 S/N 6593, y CPU SpectrACQ SPEX, ubicado en el CINVESTAV Unidad Querétaro.

Para el CdS con estructura cristalina tipo wurtzita la teoría de grupo predice los siguientes fonones de red $k \approx 0$: un modo A_1 el cual es activo tanto en infrarrojo como en Raman, un modo E_1 el cual es activo tanto en infrarrojo como en Raman, dos modos E_2 los cuales son activos en Raman, y dos modos B_1 inactivos. El campo eléctrico macroscópico asociado con el fonón longitudinal divide a los modos A_1 y E_1 en las componentes transversal (TO) y longitudinal (LO). Los modos son altamente isotrópicos, $A_1(\text{TO}) \approx E_1(\text{TO})$ y $A_1(\text{LO}) \approx E_1(\text{LO})$, lo cual es un aspecto característico de la estructura tipo wurtzita [49].

3.2.5 Cálculo de la Resistividad (ρ).

La resistividad (ρ) es una propiedad intrínseca del material semiconductor, y las unidades en que se da generalmente son $\Omega\text{-cm}$ y $\Omega\text{-m}$. La conductividad (σ) es el recíproco de la resistividad y su relación es

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (3.17)$$

donde las unidades de σ son $(\Omega\text{-cm})^{-1}$ y $(\Omega\text{-m})^{-1}$.

Por otro lado, la resistencia eléctrica (R), que es la oposición al paso de la corriente, también se encuentra relacionada con la resistividad. La resistencia proviene de la *Ley de Ohm*, la cual establece que

$$V = IR \quad (3.18)$$

donde V es el voltaje o diferencia de potencial e I es la corriente eléctrica. Si V está en volts e I en amperes, la R estará dada en ohms (cuyo símbolo es Ω). Si despejamos la R de la Ley de Ohm, la ecuación 3.18 queda de la siguiente manera:

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.19)$$

Esto nos indica, por ejemplo, que si el voltaje es mucho menor que uno y la corriente eléctrica es muy grande, tendremos muy poca resistencia ($R \ll 1$); y, por el contrario, si el voltaje es mucho mayor que cero y la corriente mucho menor que uno, la resistencia, finalmente, será muy grande [50].

Si se aplica el mismo voltaje a una barra de metal y a una barra de madera (con dimensiones idénticas), ambas producen corrientes distintas. Esto está determinado por la resistencia eléctrica del material conductor a la longitud l , y al área A (ver Figura 3.6).

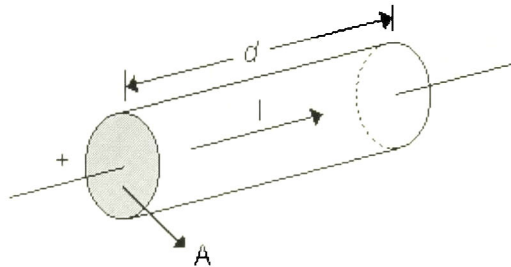


Figura 3.6 Esquema en el que se presenta la dependencia de la resistencia R de un material conductor a la longitud l , y al área A del mismo.

La R será directamente proporcional a la longitud del material conductor, e inversamente proporcional al área del mismo.

$$R \propto \frac{l}{A} \quad (3.20)$$

Ambas expresiones se pueden relacionar con la resistividad del material conductor mediante

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3.21)$$

Por lo tanto, midiendo la R y conociendo tanto la longitud como el área de la película delgada se puede obtener la resistividad por:

$$\rho = \frac{A}{l} (R) \quad (3.22)$$

Para poder calcular este valor en nuestros materiales se midió la R a partir de contactos metálicos de plata pintados sobre la superficie de las películas por medio de un multímetro (ver Figura 3.7). El área A se obtuvo al calcular el ancho a por el espesor w de la película.

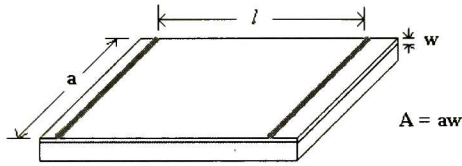


Figura 3.7 Esquema que muestra la forma de obtención de la resistividad de los materiales estudiados. Las líneas grises paralelas sobre la superficie de la película delgada representan los contactos de plata, a = ancho, l = largo y w = espesor de la película.

Asimismo, la resistencia de hoja (R_H) se calculó mediante:

$$\rho = \left(R \frac{a}{l} \right) w \quad (3.23)$$

donde R_H es igual a:

$$R_H = R \frac{a}{l} \quad (3.24)$$

3.2.5.1 Método van der Pauw.

Dicho método consiste en una extensión del efecto Hall hacia muestras con crecimiento epitaxial sobre sustratos aislantes. De acuerdo con la Figura 3.8 esta es una técnica conveniente para muestras con forma irregular, en donde para poder llevar a cabo la medición se requiere de alimentar con corriente a través de los contactos 1 y 2 (ver figura), mientras se mide el voltaje Hall a través de los contactos 3 y 4 [51]. De esta forma, la resistencia $R_{34,12}$ de la película se define como:

$$R_{34,12} = |V_{34}|/I_{12} \quad (3.25)$$

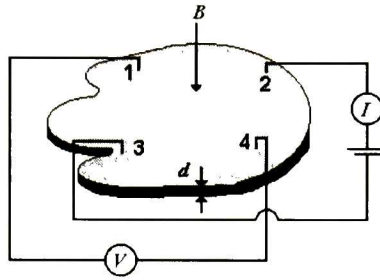


Figura 3.8 Geometría en forma de película delgada utilizada en el método van der Pauw para realizar mediciones Hall. *B* significa campo magnético, *I* fuente de corriente y *V* representa el medidor para el voltaje Hall [51].

Se realiza una nueva medición de la resistencia, pero esta vez obteniendo la corriente por colocación de los contactos 1 y 4, mientras que el voltaje Hall por colocación de los contactos 2 y 3. De esta manera tenemos finalmente la $R_{23,14}$, y que junto con la $R_{34,12}$ se obtiene la resistividad ρ de la película a partir de:

$$\rho = \frac{\pi d (R_{34,12} + R_{23,14}) f}{2 \ln 2} \quad (3.26)$$

donde d es el grosor de la película y f es un factor que depende de la razón $R_{34,12}/R_{23,14}$; f es igual a 1 cuando esta razón es exactamente 1, mientras que cuando equivale a 10 f disminuye a 0.7. Generalmente no es deseable un valor grande de esta razón ya que sugiere que los contactos están mal o que la muestra no está dopada homogéneamente. Dicho factor f se puede calcular para cualquier valor de la razón “ r ” antes mencionada que se obtenga por medio de la ecuación:

$$f(r) = a_0 + a_1 \exp(-r/t_1) + a_2 \exp(-r/t_2) + a_3 \exp(-r/t_3) \quad (3.27)$$

donde $a_0, a_1, a_2, a_3, t_1, t_2$ y t_3 son constantes cuyos valores son:

$$\begin{array}{llll} a_0 = 0.23579 & a_2 = 0.37598 & t_1 = 40.41548 & t_3 = 519.59659 \\ a_1 = 0.29156 & a_3 = 0.13376 & t_2 = 6.10914 & \end{array}$$

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se describen y discuten los resultados obtenidos en los materiales estudiados, siendo los mismos películas delgadas de CdS y los óxidos conductores transparentes In_2O_3 , SnO_2 e ITO. En una primer parte se discute acerca del CdS, y en una segunda parte sobre los TCO mencionados.

4.1 CdS

En esta parte del trabajo se estudiaron películas delgadas de CdS depositadas sobre vidrio por la técnica DBQ, en un tiempo de dos horas, dopadas con indio (In/CdS), cuyos resultados se compararon con aquellos obtenidos de películas de CdS sin dopar. El objetivo del dopaje con indio fue el de disminuir la resistividad de las películas de CdS con el proceso de síntesis implementado. Es importante señalar que aún cuando existen trabajos previos similares [19, 21] a éste en cuanto a la forma de impurificación del CdS con el indio por difusión térmica, en este trabajo se está utilizando una formulación nueva sin amoníaco y con solución buffer igualmente sin amoníaco. Generalmente las formulaciones que se usan para la síntesis de películas delgadas de CdS por DBQ en las distintas publicaciones utilizan NH_4OH [15, 20-25]. Por otro lado, se hizo un estudio comparativo del CdS al depositarlo por DBQ con diferencia única en la fórmula en la fuente de iones OH, siendo dichas fuentes NH_4OH y KOH , respectivamente. De igual manera las películas obtenidas con estas fórmulas fueron sometidas a un TT en atmósfera oxidante y en atmósfera reductora. Como se mencionó anteriormente, la formulación para la obtención de las películas de CdS es un proceso nuevo de síntesis que ha sido realizado recientemente en el CINVESTAV [52], pero para este trabajo lo que interesó fue el comportamiento de las películas bajo el efecto del TT. Los TT son procesos comunes llevados a cabo después del crecimiento de las muestras usados para buscar el mejoramiento de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los materiales

semiconductores. Los detalles de la síntesis de CdS, en todos los casos, pueden ser vistos en la sección 3.1.1.

4.1.1 CdS Dopado con Indio.

La modalidad en el presente trabajo es el baño químico utilizado, el cual tiene la novedad de la utilización de KOH como fuente de OH⁻ en vez del más comúnmente usado NH₄OH, que como se sabe es un compuesto volátil muy contaminante, además de la adición de un cierto volumen de solución buffer básica para controlar el pH del baño químico en el momento del depósito de las películas (ver sección 3.1.1). Partiendo de esta información, se da como primer resultado, a partir de la finalización del tiempo de depósito de las muestras, la obtención de películas delgadas de CdS de color amarillo, transparentes, homogéneas y con buena adherencia al sustrato.

Se calcularon las resistividades de todas las muestras tratadas térmicamente a partir del método descrito en la sección 3.2.5. Las resistividades así obtenidas en las muestras, tanto dopadas con In como sin dopar, se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Valores de resistividad, en $\Omega\text{-cm}$, de las muestras de In/CdS y de CdS depositadas por DBQ sobre vidrio y con TT a distintas temperaturas en atmósfera oxidante.

Muestra	Resistividad ($\Omega\text{-cm}$)
In/CdS 450°C	2.6×10^{-2}
In/CdS 400°C	2.8×10^{-1}
In/CdS 350°C	5.7×10^{-2}
In/CdS 325°C	4.0×10^{-2}
In/CdS 300°C	1.9×10^{-1}
In/CdS 275°C	8.4×10^{-2}
In/CdS 250°C	1.9×10^{-1}
In/CdS 200°C	2.1×10^{-1}
CdO/CdS 450°C	3.5×10^{-2}
CdO/CdS 400°C	3.8×10^{-2}

En esta tabla se muestran las resistividades de todas las películas de CdS dopadas con In y con TT en atmósfera oxidante desde 200 hasta 450°C, además de las muestras de CdS sin dopar con

TT a 400 y 450°C (muestras CdO/CdS). Estas películas de CdS sin dopar se crecieron con la finalidad de comparar sus resultados de la caracterización con aquellos obtenidos en las películas dopadas con indio, y ver qué tanto les llega a beneficiar la impurificación. Se puede observar que los valores de resistividad en todas las muestras analizadas están alrededor de $10^{-1} - 10^{-2} \Omega\text{-cm}$, siendo que tal valor para el CdS sin impurificar es de $10^7 - 10^9 \Omega\text{-cm}$ [18].

De acuerdo con la Figura 4.1, donde se presenta el diagrama esquemático de un mecanismo propuesto de dopaje de películas intrínsecas de CdS con In por difusión térmica [21], se tiene que por el TT aplicado hay una oxidación de la capa de indio superficial, manteniéndose una capa intermedia sin oxidar, la cual difunde hacia la película de CdS por efecto del mismo TT. En este trabajo los autores logran quitar la capa de In_2O_3 superficial por medio de una erosión controlada con iones argón. Cabe hacer la aclaración que para la presente tesis no fue posible realizar una técnica semejante de remoción del óxido por no contar con los medios adecuados para su desarrollo. Asimismo, en la referencia [19] se hace alusión a otro método de eliminación del óxido formado sobre las películas de CdS por medio de la inmersión de ciertas muestras por unos minutos en HNO_3 diluido. Debido a que este método de remoción de óxido no permite controlar el tamaño del espesor removido y a que los espesores de las películas de CdS obtenidas en este trabajo son de alrededor de 130 nm, no fue posible utilizar este método para eliminar la capa superficial de In_2O_3 .

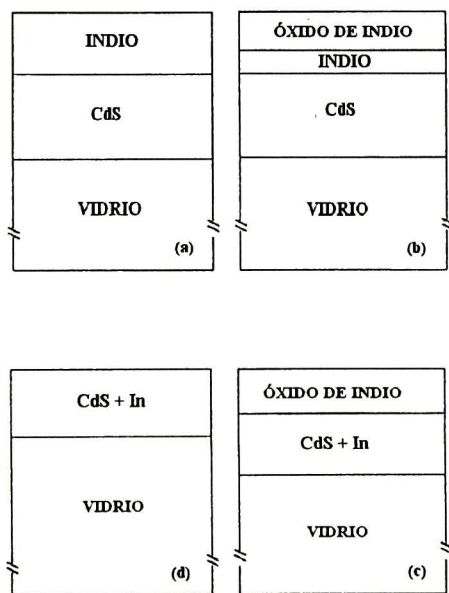


Figura 4.1 Diagrama esquemático que representa el mecanismo sugerido de dopaje a tipo-n por difusión térmica de In de películas de CdS depositadas químicamente: **a)** películas ST; **b)** estado inicial de TT a 350°C en aire; **c)** con una hora de TT a 350°C en aire; y **d)** después de remover la capa de In_2O_3 por medio de una erosión controlada [21].

De acuerdo con esto, los valores presentados de resistividad en la tabla anterior, para el caso de las muestras In/CdS con TT, son más bien el resultado de la medición de la resistencia, por medio de los contactos de plata, de la capa de In_2O_3 superficial formada por efecto del TT aplicado, como se ha reportado en la referencia [19]. Se podría decir que tales valores fueron el resultado de la combinación de resistencias medidas en paralelo de las capas de In_2O_3 y CdS+In esquematizadas en el (c) del diagrama de la Figura 4.1. Para este último caso se considera que las películas del sistema CdS+In/ In_2O_3 se encuentran en paralelo, es decir, si R_1 corresponde a la resistencia de la capa In_2O_3 y R_2 a la resistencia de la capa CdS+In, tenemos de acuerdo a la siguiente figura

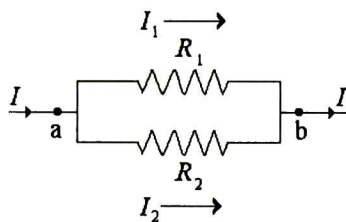


Figura 4.2 Resistencias en paralelo que representan a las películas In_2O_3 (R_1) y CdS+In (R_2).

que

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}, \quad \text{la cual es igual a} \quad R_{eq} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}, \quad (4.1)$$

corresponde a la resistencia equivalente R_{eq} del sistema.

Si consideramos que la resistencia de la película de In_2O_3 (R_1) es muy baja en comparación de la resistencia de la película de CdS+In (R_2), tenemos, de acuerdo a la ecuación 4.1, que la R_{eq} es prácticamente la resistencia de la película de In_2O_3 . Por lo cual, aquí podríamos suponer que las resistividades de la Tabla 4.1 corresponden a la capa superficial de In_2O_3 .

Sin embargo, también se podría dar el caso de que ambas resistencias fueran prácticamente iguales ($R_1 = R_2$), de lo cual la ecuación 4.1 nos quedaría como

$$R_{eq} = \frac{R_2^2}{2R_2} = \frac{R_2}{2} \quad \text{o bien} \quad R_{eq} = \frac{R_1}{2} \quad (4.2)$$

lo cual supondría que la resistividad medida podría ser tanto de la capa superficial de In_2O_3 como de la capa de CdS+In.

En general, en este caso no se podría decir debido a qué capa corresponde la resistividad medida, pero se ha reportado que en películas de CdS dopadas con indio mediante difusión del metal por medio de tratamientos térmicos en atmósfera de aire con una temperatura de 300°C la conductividad de la película se incrementa de $7.4 \times 10^{-8} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ (para la película de CdS sin dopar

y sin TT) a $18.9 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ debido a la difusión del indio en el CdS, mientras que a 350°C de TT la conductividad incrementa a $2.9 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ debido a un efecto combinado de difusión de indio al CdS y de conversión parcial a In_2O_3 [21]. Entonces podríamos suponer que la resistividad presentada para las películas de In/CdS con TT igual o menor a 300°C en la Tabla 4.1 sí corresponde a la película de CdS impurificada con indio, aunque pensamos que también cabe la posibilidad de la formación superficial de In_2O_3 amorfo en estas películas que puede contribuir en los resultados obtenidos de valores bajos resistividad. En nuestro caso pensamos que esta es la situación que ocurre porque los resultados alcanzados de resistividad vistos en la tabla anterior coinciden con los de la referencia [21], en donde sí se midió de manera aislada la conductividad de la película de CdS+In, no obstante que los autores de esta referencia no consideran la posibilidad de formación de In_2O_3 amorfo superficial.

Por otro lado, la baja resistividad de las películas de CdS sin dopar con TT a 400 y 450°C se debe a la formación de una capa superficial de CdO, la cual es más conductora que el CdS. En la referencia [19] se reporta que la oxidación de la película de CdS comienza a manifestarse a partir de una temperatura de 400°C de TT.

En la Figura 4.3 se presentan los espectros de transmitancia para las muestras de CdS sin dopar crecidas sobre vidrio por la técnica de DBQ, y con TT en atmósfera oxidante a distintas temperaturas, mientras que en el inserto se muestran los espectros correspondientes de reflectancia. En el espectro de transmitancia se observa un comportamiento similar para casi todas las muestras medidas con un borde de absorción alrededor de los 450 nm correspondiente al CdS. Sin embargo, para la muestra con TT a 450°C se observa una disminución en la transmitancia debido a la formación de una capa superficial de CdO, cuya presencia se observa también en el valor bajo de resistividad que presenta esta película. El CdO presenta una energía E_g directa de $\approx 2.3 \text{ eV}$ a temperatura ambiente [53], cuyo borde de absorción debiera mostrarse en los espectros de CdS con TT en $\approx 540 \text{ nm}$, borde que parece ser corresponde al CdO en la muestra de CdS con 450°C de TT. Por otro lado, en los espectros de reflectancia para las películas medidas se observan oscilaciones de interferencia, las cuales se ven más claramente en la región de transparencia del material (para el CdS es $\lambda > 450 \text{ nm}$), ya que en esta región al mínimo en reflectancia le corresponde un máximo en transmitancia. Para longitudes de onda menores este efecto es apantallado por la absorción tanto del substrato de vidrio como del CdS.

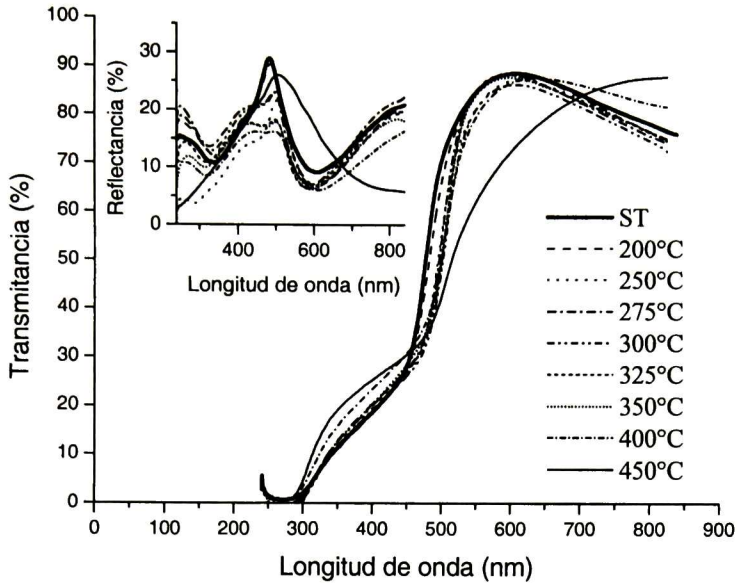


Figura 4.3 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las muestras de CdS sin dopar crecidas sobre vidrio por la técnica de DBQ y con TT a distintas temperaturas en atmósfera oxidante. Grosor de la película CdS ST \cong 130 nm.

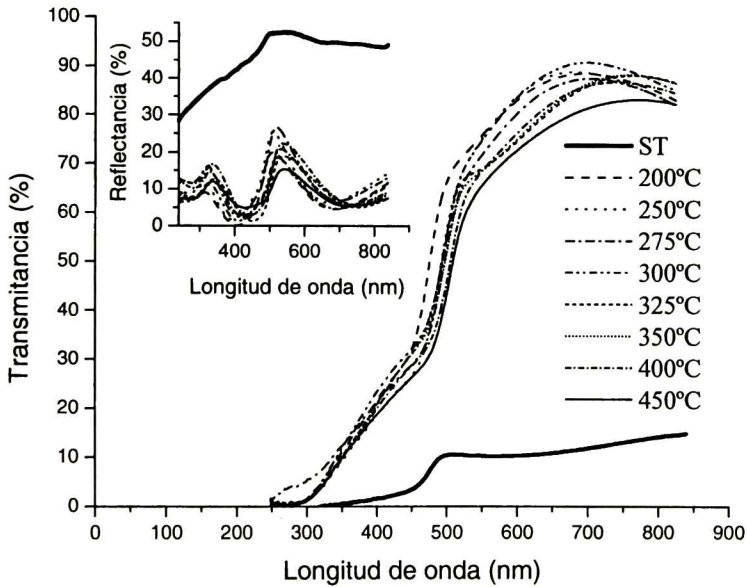


Figura 4.4 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las muestras de In/CdS con TT a distintas temperaturas en atmósfera oxidante. Grosor de la película CdS ST \cong 130 nm, y de In \cong 50 nm.

En la Figura 4.4 se presentan los espectros de reflectancia (inserto) y transmitancia de las películas de CdS dopadas con indio y tratadas térmicamente a las distintas temperaturas. En este caso se observa una transmitancia baja y una alta reflectancia para la película sin tratamiento térmico (ST) debido a que corresponde a la película de CdS con una capa de In superficial. Pero con el TT los espectros de transmitancia presentan un comportamiento similar al caso mostrado en la figura anterior con un borde de absorción alrededor de 450 nm en transmitancia y oscilaciones de interferencia en reflectancia. El cambio mostrado en los espectros ópticos es debido a la conversión parcial del In al In_2O_3 , el cual es un material transparente, además de la posible difusión de parte del indio hacia el CdS.

Se obtuvieron las energías E_g tanto de las películas de CdS sin dopar como de las de In/CdS a partir del modelo de transiciones directas entre bandas parabólicas y para esto se utilizaron los espectros de transmitancia y se graficó $(\text{DO} \times E)^2$ en donde DO es la densidad óptica y E la energía del fotón, en función de la energía del fotón, tal y como se muestra en la Figura 4.5 para las películas de In/CdS ST y con TT a 200 y 350°C. La línea continua representa el mejor ajuste al modelo teórico para la película de In/CdS ST. Ajustes similares se realizaron para el resto de las películas.

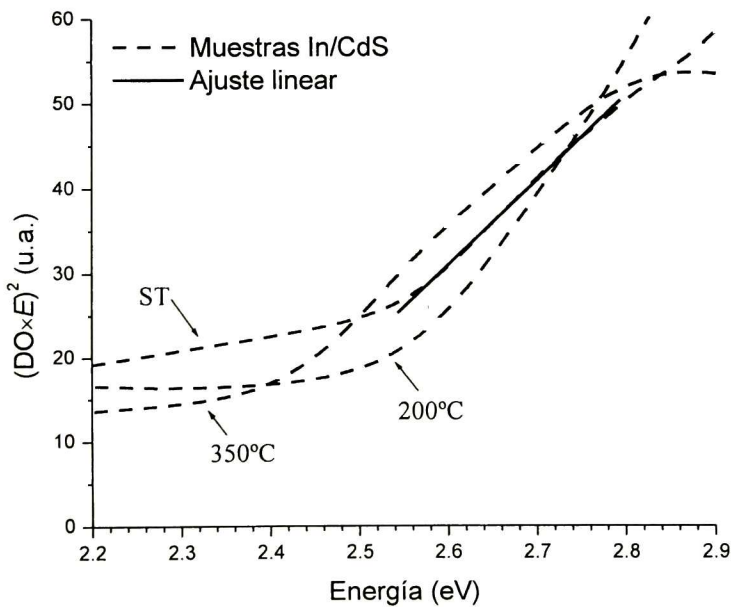


Figura 4.5 Espectros de $(\text{DO} \times E)^2$ en función de la energía para las películas de In/CdS ST, y con 200 y 350°C de TT por una hora. La línea continua representa el mejor ajuste a la línea punteada en el borde de absorción.

Las energías E_g en función de la temperatura de TT para las dos series de películas obtenidas a partir del modelo descrito anteriormente se presentan en la Figura 4.6. En esta figura se puede apreciar que la energía E_g de la muestra de CdS ST disminuye desde 2.33 eV hasta 2 eV correspondiente a la muestra con 450°C de TT; para el caso de las muestras de In/CdS dicha energía E_g disminuyó desde 2.3 eV para la muestra ST hasta 2.11 eV a las mismas temperaturas. Este efecto es visto también en los bordes de absorción de los espectros de transmitancia de las figuras anteriores. Con respecto a la energía E_g de la película In/CdS ST se aprecia que dicho valor es mucho menor con relación a la muestra con 200°C. Esto se debe a que la absorbancia de la película de indio metálico es mayor con respecto a la de CdS tal y como se observó en los espectros de la Figura 4.4, ocasionando con esto un efecto de “bloqueo” de la transmisión de luz en la película de CdS. Aún así, el borde de absorción del CdS sí llega a ser visible. El valor de la energía E_g de esta película lo más probable es que sea mayor que el de la muestra con 200°C de TT. La línea punteada presentada en la figura en 2.45 eV representa a la energía E_g directa del CdS para películas delgadas obtenidas por DBQ. La disminución en la energía E_g al aumentar la temperatura de TT puede ser explicado en términos del crecimiento del tamaño de grano y a los cambios en composición ocurridos en las películas con el TT, de igual manera por el efecto de esfuerzos e imperfecciones formados durante el TT [21].

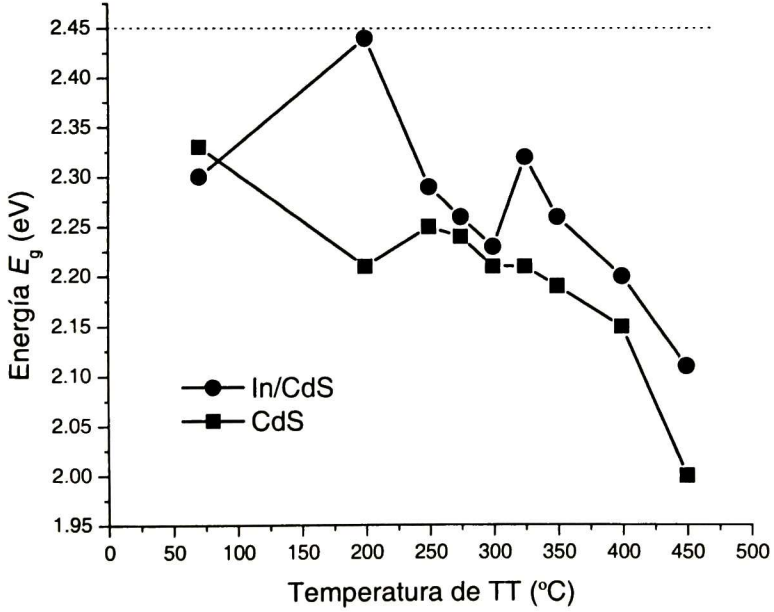


Figura 4.6 Energías E_g en función de la temperatura de TT para las muestras de las dos series: CdS sin dopar e In/CdS. La línea punteada representa la energía E_g directa del CdS en película delgada obtenida por DBQ de 2.45 eV.

Si la aplicación que se desea dar a estas películas de CdS es como capa ventana en una celda solar de CdTe, la energía E_g es un dato importante que hay que tener en cuenta. Se pudiera decir que las muestras más adecuadas para esta aplicación serían las que tuvieron TT hasta 300°C, ya que a mayor temperatura se ha visto que comienza la formación del In_2O_3 [21]. Pero, de acuerdo con los valores de energía E_g obtenidos, se tiene que la película óptima para una aplicación como ventana en una celda solar de CdTe es la que tuvo temperatura de TT de 200°C, ya que como se mencionó en la *Introducción* de la tesis, la energía E_g de las películas de CdS obtenidas por DBQ se ha visto que es de 2.45 eV, además de que a esta temperatura todavía no hay formación de óxido superficial. Con respecto a las películas de CdS sin dopar con TT ya vimos anteriormente que con temperaturas de 400 y 450°C se oxidan, mientras que las demás de la misma serie no serían muy adecuadas para la aplicación en la celda solar dada su energía E_g que es mucho menor en comparación al valor reportado para películas de CdS de 2.45 eV.

Algo más que también hay que considerar en la formación de la celda de CdTe es la región interfacial CdS/CdTe. Hay muchos problemas que atañen a la morfología de la interfase cuando se forma una heterounión entre dos semiconductores desiguales como en este caso, por ejemplo la presencia inevitable de rugosidad interfacial, el esfuerzo local como resultado de la desigualdad de redes, y la formación de capas mezcladas de las películas constituyentes a través de la interfase. Esta microestructura entre las películas puede ser perjudicial para la movilidad del exceso de portadores de carga y, por lo tanto, para la eficiencia de la conversión de luz de la celda solar [54]. Estos problemas se pueden solucionar basándose en el semiconductor que sea crecido sobre el vidrio, como lo sería el CdTe en nuestro caso. La rugosidad interfacial está determinada principalmente por la morfología de la capa crecida sobre vidrio. Se necesita de un acabado superficial liso de esta primer capa como una condición necesaria en la preparación de las heteroestructuras de celdas solares.

Por otra parte, el CdTe y el CdS presentan estructuras cristalinas diferentes, antecedentes que podrían afectar en la formación de la celda solar sobre todo a nivel interfacial, siendo la del CdTe cúbica con constante de red $a = 6.48 \text{ \AA}$ [12], mientras la del CdS se ha visto que es principalmente hexagonal (constantes de red $a = 4.14 \text{ \AA}$ y $c = 6.71 \text{ \AA}$). En la referencia [55] se propone que la presencia de una capa mezclada de $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ en la interfase CdS/CdTe parece ser que reduce las desigualdades estructurales existentes en esta zona.

4.1.2 CdS con TT en Atmósfera Oxidante.

En esta parte del trabajo se utilizaron películas delgadas de CdS crecidas mediante el desarrollo descrito en la sección 3.1.1.2 del capítulo de *Materiales y Métodos*, siendo las películas crecidas por 15 y 90 minutos de tiempo de depósito y con uso de KOH en la fórmula de síntesis las escogidas para la aplicación del TT en atmósfera de aire a las temperaturas de 200, 225, 250, 275, 300, 350, 400, 450 y 500°C, por una hora, respectivamente. La finalidad de aplicar TT en presencia de aire fue para tratar de mejorar las propiedades eléctricas de las películas por medio de un aumento de la conductividad, y también para tratar de mejorar las propiedades ópticas, específicamente la energía E_g , con las diferentes temperaturas utilizadas en los TT para su posible aplicación en dispositivos fotovoltaicos. De esta forma se crearon dos series de muestras con la aplicación de las distintas temperaturas, etiquetándose como series Bb2-15 y Bb2-90.

En la Figura 4.7 y en la Figura 4.8 se muestran los difractogramas de las películas de CdS de las series Bb2-15 y Bb2-90, respectivamente, cuyas muestras fueron tratadas térmicamente en atmósfera de aire. En ambos casos se puede observar el pico con mayor intensidad en 26.6 grados correspondiente al plano (002) del CdS en su fase hexagonal (CdS-H) [56], y también se aprecia que dicha intensidad va disminuyendo conforme aumenta la temperatura de TT, desde 200 hasta 500°C. Esto se debe a que conforme la temperatura de TT se incrementa en una atmósfera de aire, la oxidación de la película se da con mayor velocidad, como se muestra a continuación. Con respecto a la Figura 4.7 se puede ver que a partir de la muestra con temperatura de TT de 350°C comienza a distinguirse la aparición de un pico en 37.8 grados de dos theta correspondiente al plano (200) del CdO en su fase cúbica (CdO-C), y que además con una temperatura de 400°C comienza a apreciarse el correspondiente (111) en 32.9 grados también del CdO-C; de igual forma tenemos que en la muestra con temperatura de TT de 450°C, además de estos picos también son perceptibles el plano (220) y el (311), en 55.2 y 65.9 grados respectivamente, correspondientes de igual forma al CdO-C [57]. Con relación a la serie Bb2-90 de la Figura 4.8 se observa que los planos (200), (220) y (311) del CdO-C comienzan a ser vistos a partir de la muestra con temperatura de TT de 400°C. Se puede apreciar, de acuerdo con los picos presenciados en los difractogramas, que la oxidación de las muestras comienza a manifestarse a partir de una temperatura de TT en aire de 350-400°C. Dichos picos mencionados incrementan en intensidad conforme aumenta hasta 500°C la temperatura de TT. Se aprecia también un pico pequeño en las dos muestras con TT a 500°C y en la Bb2-15 con 450°C en 31.8 grados de dos theta que corresponde al plano (311) del CdSiO₄ con fase ortorrómbica (CdSiO₄-O) [58]. Este compuesto se forma a partir de la oxidación del CdS a altas temperaturas por

difusión de silicio del sustrato de vidrio y oxígeno tanto del sustrato de vidrio como del aire hacia la película delgada.

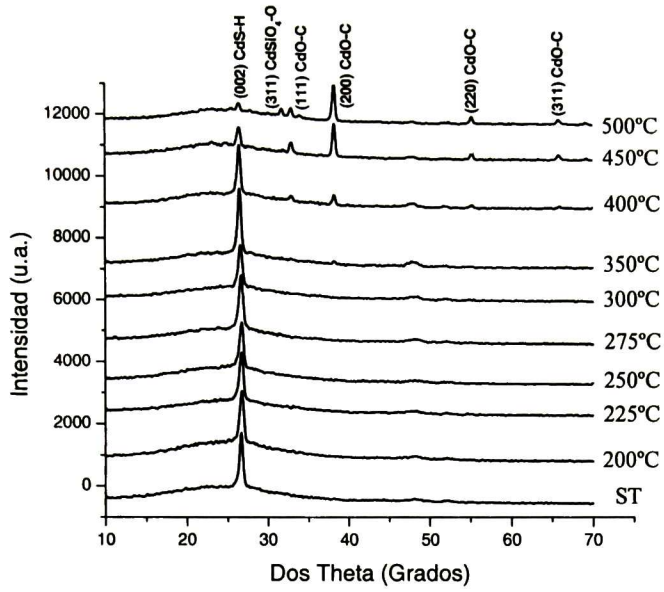


Figura 4.7 Patrones de DRX para la serie Bb2-15 con TT en aire.

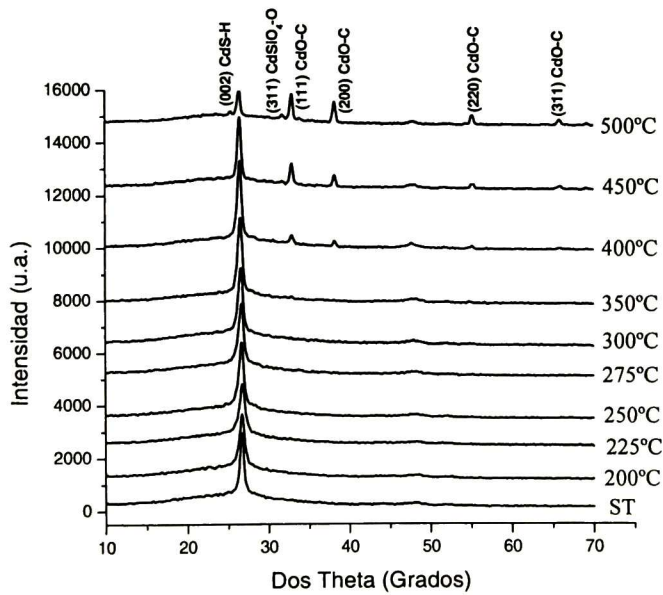


Figura 4.8 Patrones de DRX para la serie Bb2-90 con TT en aire.

Por otro lado, se puede apreciar, de acuerdo con la Figura 4.9 y la Figura 4.10, que corresponden a los mismos difractogramas pero en un intervalo de dos theta más pequeño (de 25 a 30 grados), que dichos picos tienden a desplazarse, a partir de la muestra con TT de 275°C, hacia valores menores en dos theta con respecto al pico de la muestra ST. Este resultado es más notorio en las muestras con 500°C de TT.

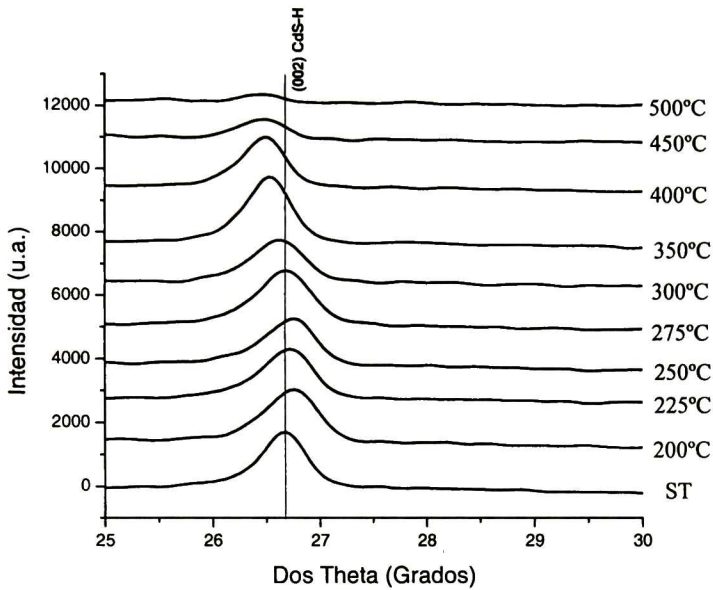


Figura 4.9 Patrones de DRX para la serie Bb2-15 con TT en aire en el intervalo de 25 a 30 grados de dos theta.

El desplazamiento hacia grados menores de dos theta de los picos de difracción correspondientes al CdS-H de las muestras con TT nos indica que la distancia interplanar de las distintas muestras está aumentando conforme incrementa la temperatura de TT, resultados vistos en la Figura 4.11. Este aumento en la distancia interplanar se asocia con esfuerzos presentes de compresión en la película como resultado del TT a temperaturas menores a 350°C, mientras que a temperaturas mayores de 350°C el aumento es originado por una expansión entre los planos cristalinos. Estos resultados son mejor vistos en las imágenes obtenidas por MEB (ver más adelante).

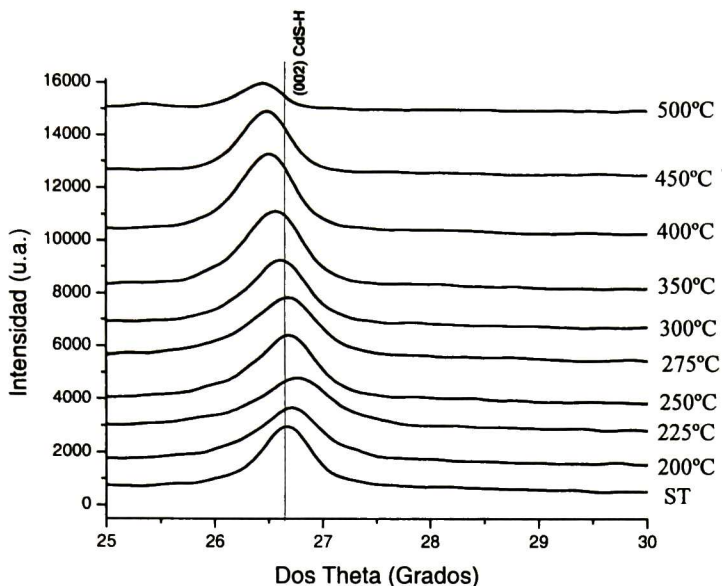


Figura 4.10 Patrones de DRX para la serie Bb2-90 con TT en aire en el rango de 25 a 30 grados de dos theta.

En la Figura 4.11 se muestran las distancias interplanares en función de la temperatura de TT. Dichos valores fueron calculados a partir del plano (002) del CdS-H y por uso de la ecuación 3.2. Se aprecia en primer lugar que las dos series de películas presentan aproximadamente la misma distancia interplanar, y en segundo lugar que dicho valor tiende a aumentar conforme se incrementa la temperatura de TT, tal y como se mencionó anteriormente. Dichos valores aumentan desde 3.33 Å para TT de 200°C hasta 3.37 Å para TT de 500°C, mientras que las muestras ST presentan una distancia interplanar de alrededor de 3.34 Å. De acuerdo con los parámetros de red del CdS-H, $a = 4.14$ Å y $c = 6.71$ Å, tenemos que en las dos series de películas los cristalitos crecieron preferencialmente con los planos cristalinos (002) paralelos al substrato, es decir con el eje c normal a la superficie del substrato. Además, en todas las películas los planos que resultaron con intensidades máximas tuvieron índice de Miller l distinto de cero (de los índices de Miller (hkl) en donde $l \neq 0$). De igual forma, se puede observar que inicialmente la red cristalina de CdS ST está comprimida, de hecho la distancia interplanar de las películas con TT de 200 hasta 300°C está igualmente comprimida. Pero al seguir incrementando la temperatura de TT llega un momento en que la red cristalina del CdS se relaja, a los 350°C, y luego se expande a las temperaturas de 450 y 500°C. Esta expansión en la distancia interplanar a altas temperaturas de TT quizás se deba a la incorporación de átomos de oxígeno en la red cristalina del CdS, en donde los radios iónicos del

oxígeno provocan el efecto de dicha expansión. Para una celda solar de CdTe lo más adecuado sería que la película de CdS estuviera relajada, es decir, sin esfuerzos presentes que pudieran ocasionar algún tipo de imperfección, que a su vez pudieran originar agrietamientos. Con respecto al tamaño de grano, cuyos valores fueron obtenidos a partir del plano (002) del CdS-H y los resultados se pueden ver en la Figura 4.12, tenemos que para las dos series de películas dicho valor tendió a aumentar, por lo cual deducimos que el TT para ambas series de películas sí llega a afectar al tamaño de los granos. Los valores obtenidos para las películas con TT de 450 y 500°C no son muy confiables, ya que todos los valores fueron obtenidos a partir del ajuste mediante una gaussiana con un programa de computadora donde se obtuvo el valor de theta (ver sección 3.2.1) y por el cálculo posterior del tamaño de grano mediante la fórmula de *Debye-Scherrer* (ecuación 3.5). Se puede apreciar en la Figura 4.9 y en la Figura 4.10 que los picos (002) del CdS-H para estas temperaturas son de baja intensidad, de ahí que el ajuste no sea confiable, por lo cual no se presentan estos resultados.

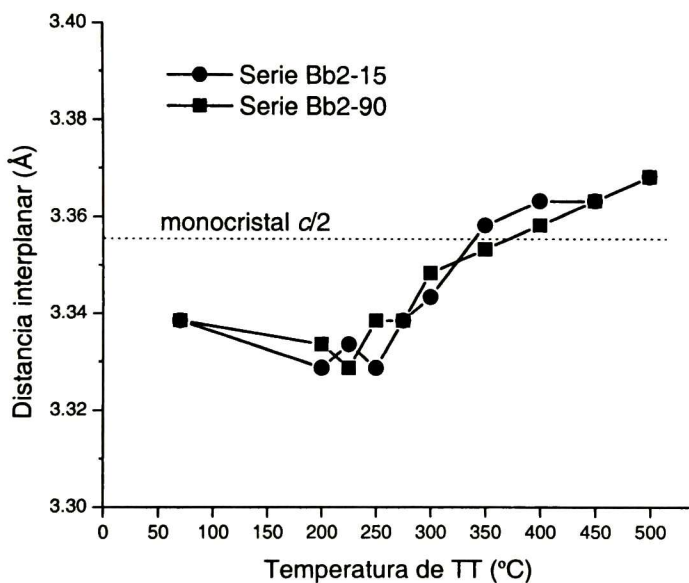


Figura 4.11 Valores de distancia interplanar en función de la temperatura de TT para las series de películas Bb2-15 y Bb2-90 calculados a partir del plano (002) del CdS-H. La línea punteada representa al valor del monocristal de CdS con $c/2$.

Se presentan en la Figura 4.13 las imágenes obtenidas por MEB de las muestras Bb2-90 ST, Bb2-90 225°C, Bb2-90 350°C y Bb2-90 450°C, con un aumento de 12000x y en un área de escaneo

de $10 \times 2 \mu\text{m}$. En estas cuatro imágenes se puede apreciar la evolución que presenta la película a medida que se incrementa la temperatura de TT.

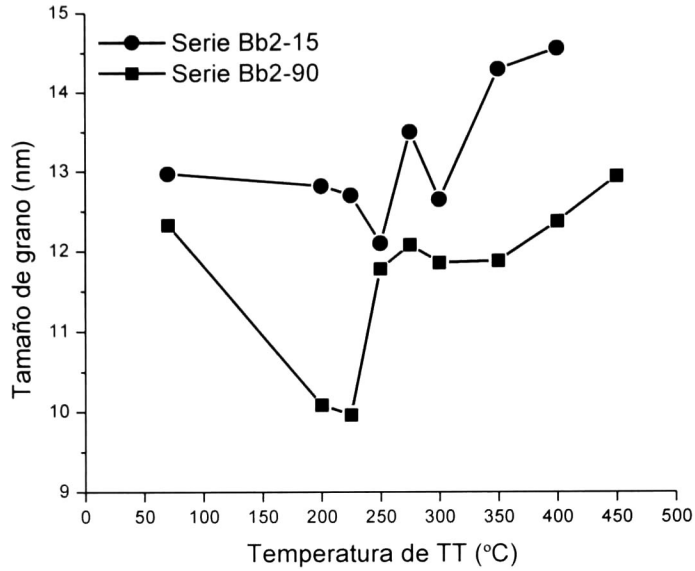
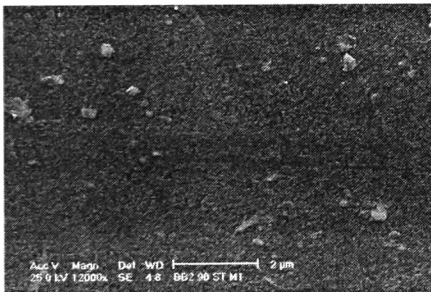
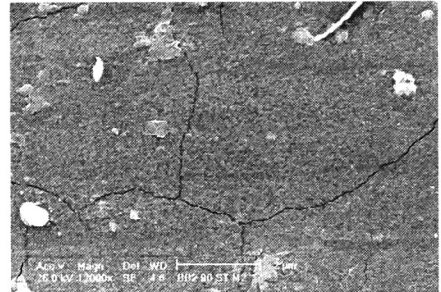


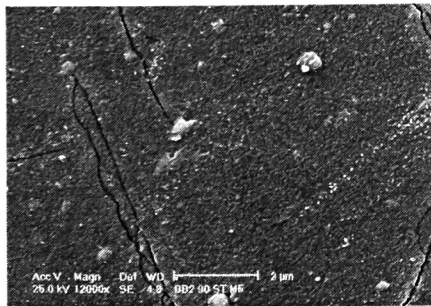
Figura 4.12 Valores de tamaño de grano en función de la temperatura de TT para las series de películas Bb2-15 y Bb2-90 obtenidos a partir del plano (002) del CdS-H.



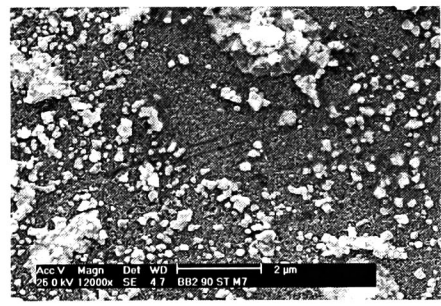
(a) Imagen de la muestra Bb2-90 ST.



(b) Imagen de la muestra Bb2-90 225°C.



(c) Imagen de la muestra Bb2-90 350°C.



(d) Imagen de la muestra Bb2-90 450°C.

Figura 4.13 Imágenes de MEB bidimensionales de la serie Bb2-90 con TT: a) ST, b) 225°C, c) 350°C, y d) 450°C.

Se puede observar en la muestra ST la superficie homogénea compuesta por los granitos de CdS (a); pero con 225°C de TT (b) se observan grietas sobre la superficie de la película, y éstas continúan presentándose conforme incrementa la temperatura de TT. Estas grietas son debidas al esfuerzo que presenta la película cuando es expuesta al medio ambiente al finalizar un TT, siendo éstas mucho más grandes a mayores temperaturas, como se ve en el (c) donde se observan unas grietas de 50 nm de espesor aproximadamente en una muestra con TT a 350°C, mientras que con una temperatura de 450°C hay agrietamiento y desprendimiento de la película (d). En la referencia [24] se menciona que en las películas delgadas aparece un esfuerzo térmico cuando la temperatura de la película cambia de la temperatura de depósito a la aplicada en un TT. Sin embargo, las grietas formadas logran relajar los esfuerzos creados en las películas.

En la Figura 4.14 se muestran los espectros de reflectancia y transmitancia para la serie Bb2-15, y en la Figura 4.15 los correspondientes a la serie Bb2-90 (porcentajes de reflectancia en insertos). Se puede apreciar que en ambas figuras el comportamiento de los espectros de las distintas muestras es muy parecido, excepto por los espectros de las muestras que tuvieron mayor temperatura de TT, que en el caso de las temperaturas de 450°C y 500°C presentan un menor porcentaje tanto de transmitancia como de reflectancia. Esto tal vez se deba a la presencia de una superficie rugosa en las muestras, originado por la alta temperatura de TT, que ocasiona una dispersión de luz desde esta superficie al momento de la medición en el equipo. Además, de acuerdo con los difractogramas de las muestras vistos anteriormente, los espectros para las películas con las temperaturas de 450 y 500°C más bien parecen corresponder a la capa de CdO superficial. Los grosores de las películas de CdS ST, en cada caso, son: Bb2-15 = 103.8 nm y Bb2-90 = 165.6 nm. Estos espesores fueron obtenidos a partir del equipo de reflexión y transmisión por medio de un ajuste a los datos adquiridos de las muestras en las mediciones. El grosor de las películas es congruente con su tiempo de depósito. Asimismo, también son visibles las oscilaciones de interferencia en los espectros de reflectancia, y el borde de absorción en 450 nm en los espectros de transmitancia que corresponde al CdS.

Se presentan en la Figura 4.16 los valores de energía E_g de las muestras de CdS para ambas series en función de la temperatura de TT. Dichas energías fueron obtenidas a partir del modelo de transiciones directas entre bandas parabólicas.

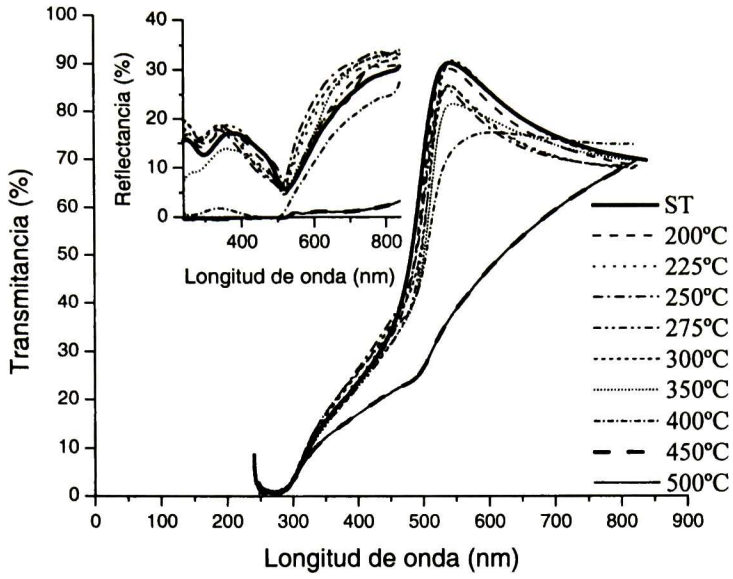


Figura 4.14 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de la serie Bb2-15 con TT en aire. Grosor de la película de CdS ST = 103.8 nm.

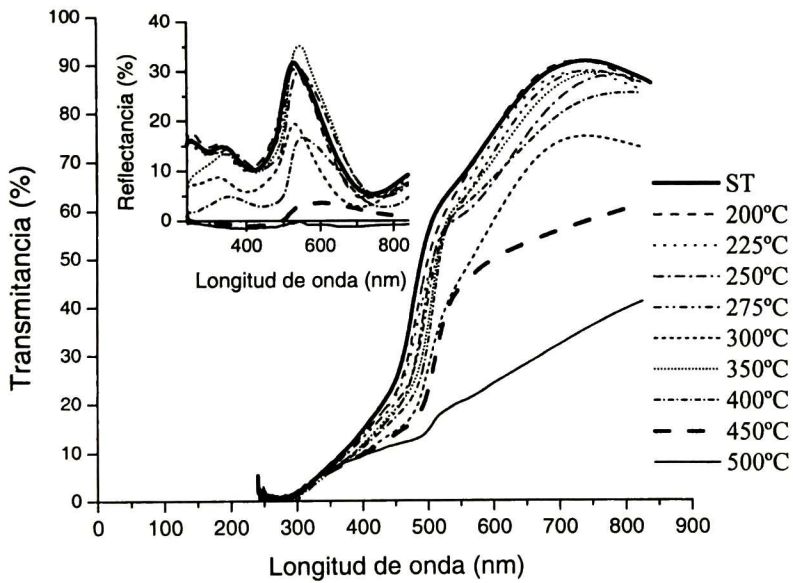


Figura 4.15 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de la serie Bb2-90 con TT en aire. Grosor de la película de CdS ST = 165.6 nm.

De acuerdo con la figura podemos ver que la energía E_g disminuye desde 2.47 a 2.19 eV para la serie Bb2-15, y de igual manera para la serie Bb2-90 desde 2.5 a 2.17 eV, a medida que la temperatura de TT aumenta, resultado que se puede explicar por un incremento en la distancia interplanar, tal y como se aprecia en la Figura 4.11, donde la distancia interplanar se amplía desde 3.33 hasta 3.36 Å para ambas series. Esta disminución en la energía E_g también se observa en la referencia [16], donde dicho comportamiento lo asocia el autor con un aumento en el tamaño de grano de las muestras con TT, hecho que también es observado en la presente tesis, donde dicho valor aumentó de 10 a 15 nm (ver Figura 4.12). Por otra parte, los valores pequeños de energía E_g obtenidos para las muestras de CdS con TT a 500°C y el obtenido para la muestra Bb2-15 con 450°C más bien corresponden a la energía E_g del CdO superficial formado. El valor de energía E_g directa para el CdO en película delgada es de ≈ 2.3 eV [53].

Acorde con los resultados obtenidos en el presente estudio, si se quisiera utilizar una película de CdS en una celda de CdTe, las muestras que serían aplicables serían aquellas con TT hasta de 300°C, ya que con mayor temperatura de TT la presencia de la capa superficial de CdO en las películas de CdS es inminente, hecho que afecta a la energía E_g de las películas de CdS.

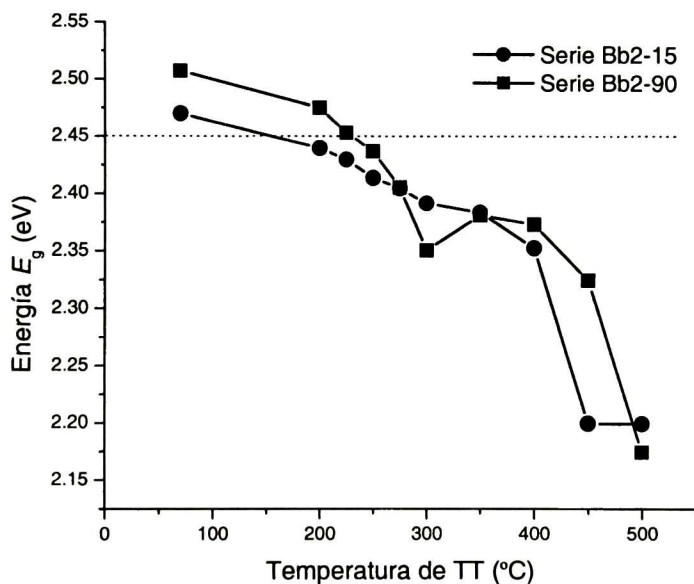


Figura 4.16 Energías E_g en función de la temperatura de TT para las muestras de las series Bb2-15 y Bb2-90. La línea punteada representa la energía E_g directa del CdS en película delgada obtenida por DBQ de 2.45 eV.

4.1.3 CdS con TT en Atmósfera Reductora.

Para esta parte del trabajo se utilizaron las películas de CdS crecidas mediante el procedimiento descrito en la sección 3.1.1.2 del capítulo de *Materiales y Métodos*, y las muestras que fueron escogidas fueron las crecidas por una hora en ambas series, muestras Bb1-60 y Bb2-60 respectivamente, donde la Bb1-60 se creció en presencia de NH_4OH y la Bb2-60 en presencia de KOH como fuentes de iones OH^- . Las temperaturas de TT en atmósfera reductora de $\text{H}_2 + \text{N}_2$ fueron de 200, 225, 250, 275, 300, 350, 400 y 450°C por una hora de tiempo para cada muestra, formándose las series de muestras Bb1-60 y Bb2-60 respectivamente. Se descartó la temperatura de 500°C de TT porque se vio en la película tratada térmicamente en aire a esta temperatura que se agrietaba y desprendía un poco.

La Figura 4.17 presenta los difractogramas para la serie Bb1-60, mientras que la Figura 4.18 presenta a los de la serie Bb2-60, ambos en un intervalo de dos theta de 24 a 30 grados. Esto se debió a que fue la única orientación cristalina detectada en todo el intervalo de dos theta analizado, a semejanza de los patrones de DRX de las películas de CdS de la sección anterior, y a su vez esto es ocasionado por la adición de solución buffer al baño químico, tal como se reporta en la referencia [52].

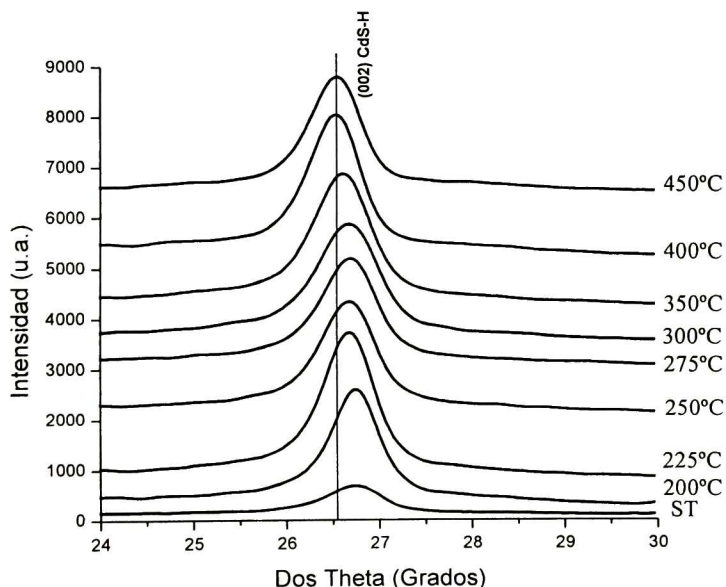


Figura 4.17 Patrones de DRX para las muestras de la serie Bb1-60 con TT en mezcla $\text{H}_2 + \text{N}_2$ de 24 a 30 grados. La línea vertical representa al valor del monocristal del CdS.

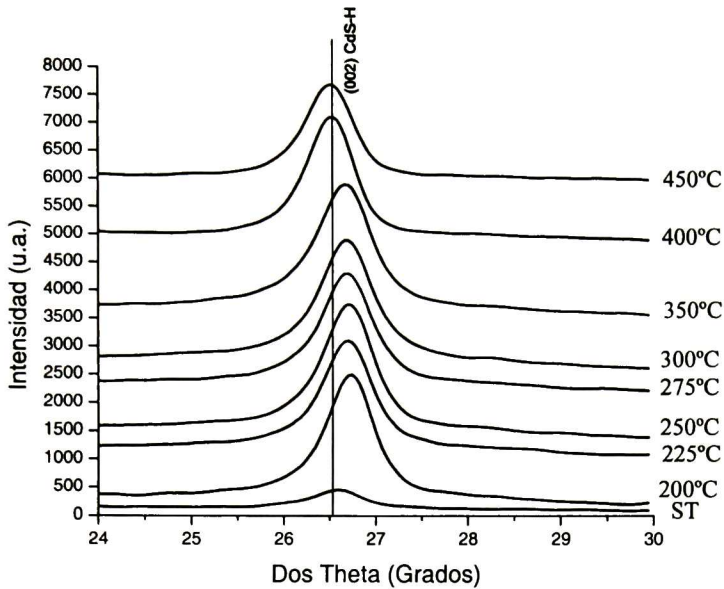


Figura 4.18 Patrones de DRX para las muestras de la serie Bb2-60 con TT en mezcla $H_2 + N_2$ de 24 a 30 grados. La línea vertical representa al valor del monocristal del CdS.

En las dos series de películas se observa que el plano (002) del CdS-H presenta una intensidad considerable con respecto al de las muestras ST, la cual puede ser debida a que este tipo de TT favorece en gran medida la cristalinidad de las películas. Por otra parte tenemos que dichos picos tienden a desplazarse hacia valores menores de dos theta con respecto al valor del plano (002) del CdS-H ST, siendo más notorio en los difractogramas de la serie Bb1-60, ya que en los de la serie Bb2-60 se aprecia que los picos primero se desplazan unos grados de dos theta hacia arriba hasta 350°C de temperatura, y en las muestras con TT de 400 y 450°C se desplaza dicho pico hacia abajo con respecto a la muestra ST. De igual manera que con el TT en atmósfera de aire, esto nos indica que la distancia interplanar de las distintas muestras está aumentando conforme se incrementa la temperatura de TT.

En la Figura 4.19 se presentan las distancias interplanares, en función de la temperatura de TT, para las dos series de películas tratadas térmicamente en atmósfera reductora y cuyos valores fueron obtenidos a partir del plano (002) del CdS-H y mediante el uso de la ecuación 3.2. A diferencia de las distancias interplanares obtenidas en las series tratadas térmicamente en atmósfera de aire, en que ambas series presentan casi la misma distancia interplanar, aquí la serie Bb1-60 presenta un valor mayor en comparación de la serie Bb2-60. Esto quizás se deba a la fuente de iones OH utilizada, ya que hay que recordar que para la síntesis de la serie Bb1 se hizo uso de NH_4OH y

para la síntesis de la serie Bb2, KOH, y entre las dos bases el KOH es más estable en el baño químico, ya que con el uso de NH_4OH hay contaminación ambiental por el escape de gas amoníaco. Aún así, como se verá más adelante, el uso de NH_4OH favorece el grosor de las películas. Por otra parte se aprecia que la distancia interplanar resulta menor respecto al valor del monocristal ($c/2 = 3.355 \text{ \AA}$) en las películas que tuvieron TT hasta 350°C , es decir, las redes cristalinas del CdS resultaron comprimidas con la temperatura de TT aplicado. Pero finalmente las películas llegan a relajarse con aplicación de temperaturas de 400 y 450°C de TT. También tenemos que las distancias interplanares de las dos series van aumentando conforme se incrementa la temperatura de TT desde 3.33 \AA , que es igual para las dos series, hasta 3.36 \AA . Se puede apreciar que en ambas muestras ST se presenta una distancia interplanar mucho mayor con respecto a las muestras que tienen TT a 200°C . Es evidente de igual manera que el TT aplicado afecta inicialmente la estructura cristalina de las muestras.

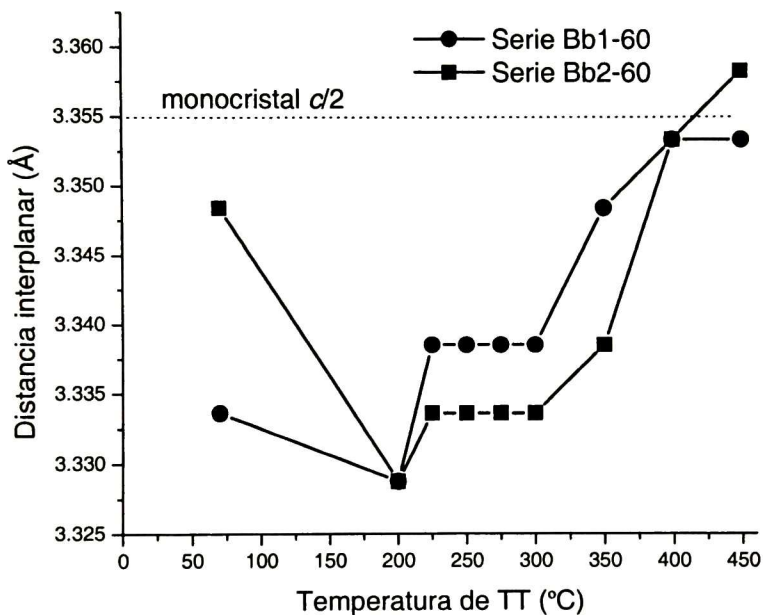


Figura 4.19 Valores de distancia interplanar en función de la temperatura de TT para las muestras de las series Bb1-60 y Bb2-60 calculados a partir del plano (002) del CdS-H. La línea punteada representa al valor del monocristal de CdS con $c/2$.

Podemos apreciar en la Figura 4.20 y en la Figura 4.21 los espectros Raman para las muestras de las dos series tratadas térmicamente en atmósfera reductora a 200 , 300 y 400°C , además de la muestra ST. En ambas figuras aparece un pico Raman en $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$ en todas las muestras medidas. Dicha posición corresponde al modo A_1 (LO) del CdS. También se puede observar un

sobretono en la posición $\approx 601 \text{ cm}^{-1}$ en ambas figuras para todas las muestras. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en las referencias [16, 26, 49] en cuanto a la posición de los picos Raman del CdS.

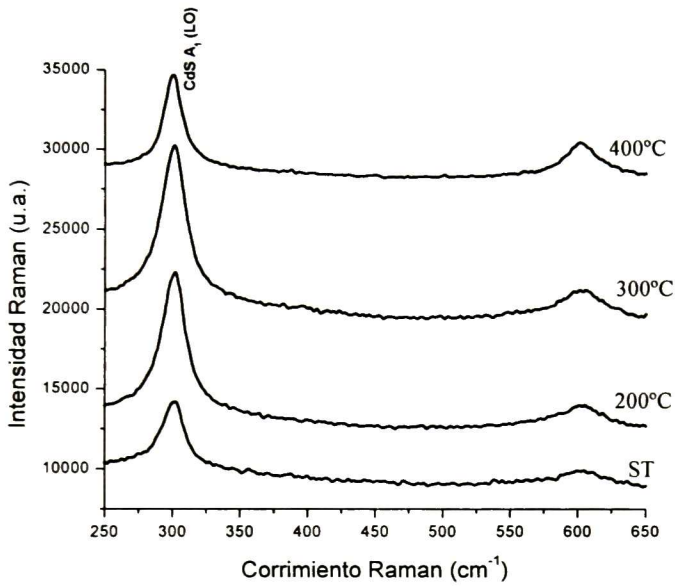


Figura 4.20 Espectros Raman de las muestras de la serie Bb1-60 con TT en atmósfera reductora a 200, 300 y 400°C, además de la muestra ST.

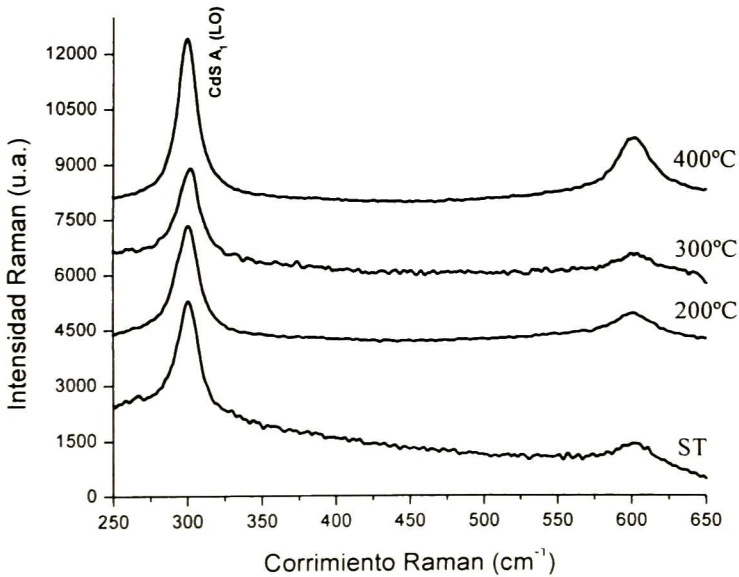


Figura 4.21 Espectros Raman de las muestras de la serie Bb2-60 con TT en atmósfera reductora a 200, 300 y 400°C, además de la muestra ST.

En la Figura 4.22 se presentan los espectros de reflectancia y transmitancia para las muestras con TT en atmósfera reductora de la serie Bb2-60, y en la Figura 4.23 las muestras de la serie Bb1-60 a las mismas condiciones.

En la Figura 4.22 se observa que la película de CdS ST presenta un borde de absorción en transmitancia de alrededor de 440 nm, el cual tiende a moverse hacia longitudes de onda mayores cuando la película es tratada térmicamente a las diferentes temperaturas. Por otra parte, los espectros de reflectancia presentan oscilaciones de interferencia las cuales se observan más claramente en la región de transparencia de las películas ($\lambda > 440$ nm); al máximo (mínimo) en reflectancia le corresponde un mínimo (máximo) en transmitancia. Estas oscilaciones de interferencia se observan más claramente en la Figura 4.23 debido a que el espesor de estas películas es mayor en comparación a los de la figura anterior, siendo de 397.7 nm para la película ST de esta figura, mientras que para la película de CdS ST de la figura anterior de 150.1 nm.

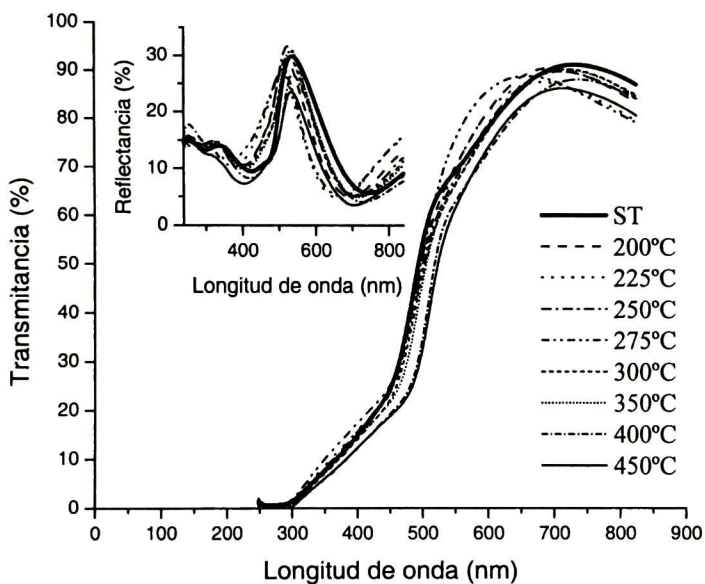


Figura 4.22 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las muestras con TT en atmósfera reductora de la serie Bb2-60. Grosor de la película ST = 150.1 nm.

En la Figura 4.23 se observa también que los espectros de reflectancia tienden a decrecer significativamente al aumentar la temperatura de TT, esto debido a un aumento en la rugosidad superficial de las películas con dicho TT. Esta rugosidad superficial hace que la luz incidente sobre la muestra se disperse en diversas direcciones, la cual no es contabilizada en el espectro de reflectancia medido, dando un valor mucho menor del esperado. De igual manera, las reflectancias

negativas vistas en los espectros de las muestras con 400 y 450°C de TT se deben a que la reflectancia del fondo de silicio utilizado en la calibración del equipo de reflexión y transmisión es mayor respecto a las películas de CdS.

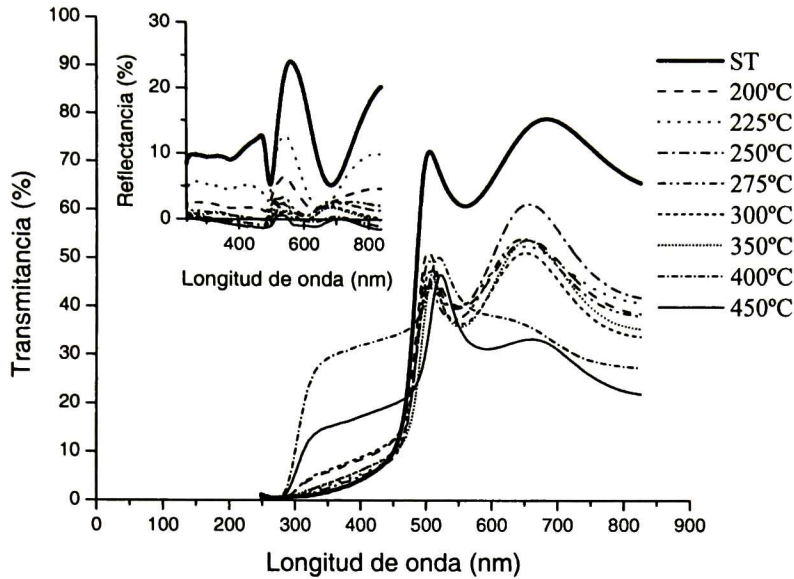


Figura 4.23 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las muestras con TT en atmósfera reductora de la serie Bb1-60. Grosor de la película ST = 397.7 nm.

Comparando ambas figuras de reflectancia y transmitancia podemos apreciar que los espectros de la Figura 4.23 son menores en todas las muestras con respecto a los de la Figura 4.22. De hecho, los espectros de la Figura 4.23 presentan valores muy bajos de transmitancia, siendo los mismos de alrededor de 50-60 %. Esto es debido al grosor de las películas mencionado anteriormente, que fue de 397.7 nm para la película de CdS ST, junto con la rugosidad presentada en la superficie de las muestras. Además, tal pareciera que las películas con TT de 400 y 450°C disminuyen considerablemente en su grosor, esto por el porcentaje de transmitancia presentado en el intervalo de 300 – 500 nm de longitud de onda, que fue de 20 y 35 % respectivamente a cada muestra. Pero aún así la transmitancia de estas muestras es demasiado baja en el resto del espectro visible. Por lo tanto, debido a este resultado el TT reductor no favorece las propiedades ópticas de las películas de CdS crecidas en un baño químico con NH_4OH como fuente de iones OH^- . Al contrario, se aprecia que la aplicación del TT reductor a las películas de CdS con uso de KOH en el baño químico como fuente de iones OH^- no afecta las propiedades ópticas como la transmitancia. De aquí que esta sea una ventaja en el uso de KOH como fuente de OH^- en el baño químico en vez del más común NH_4OH .

Las energías E_g de las muestras de las dos series se presentan en la Figura 4.24 en función de la temperatura de TT. Se puede notar en primer lugar que las energías de las muestras de la serie Bb1-60 son más grandes en comparación a los de las muestras Bb2-60, y en segundo lugar que en ambas series tienden a disminuir conforme se incrementa la temperatura de TT. Nuevamente, para el uso de las películas de CdS tratadas térmicamente en atmósfera reductora de $H_2 + N_2$ desarrolladas en esta sección en una celda solar de CdTe, podríamos decir que las más factibles serían las que tuvieron TT hasta $350^\circ C$, ya que con mayor temperatura de TT las energías E_g son menores en comparación del valor reportado para CdS en película obtenida por DBQ de 2.45 eV. Pero como vimos en lo espectros de transmitancia este tipo de TT no produce buenos resultados ópticos, por lo cual no serían muy apropiadas para su uso en una celda solar.

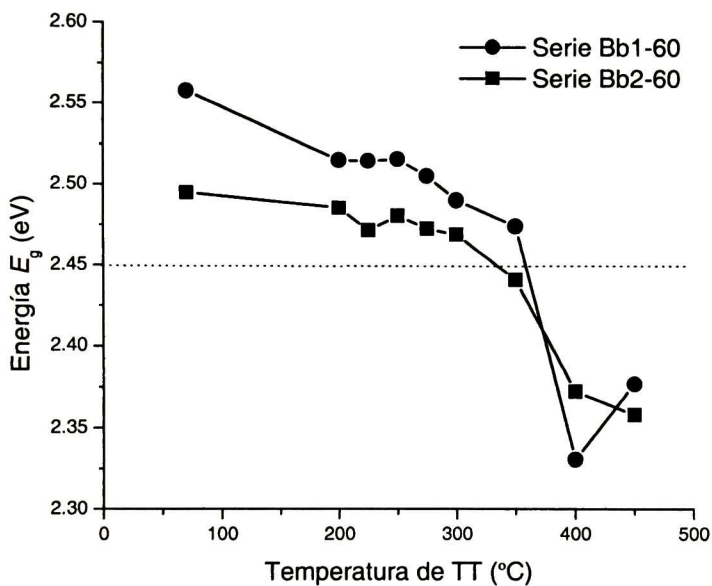


Figura 4.24 Valores de energía E_g en función de la temperatura de TT para las muestras de las series Bb1-60 y Bb2-60. La línea punteada representa la energía E_g directa del CdS en película delgada obtenida por DBQ de 2.45 eV.

4.2 Óxidos Conductores Transparentes

Para la síntesis de los TCO se han utilizado varias técnicas, las cuales han implicado el uso de diversos equipos, la mayoría de las veces muy complejos y con un costo de producción muy elevado, sobre todo en el ámbito industrial. Entre las técnicas no tan complejas se cuenta con la de

erosión catódica, reactiva y no reactiva, la cual consta de un equipo sencillo de manejar y con el que se pueden controlar diversos parámetros de crecimiento a la vez (ver sección 2.2.5.1).

En el presente trabajo se obtuvieron películas delgadas de In_2O_3 , SnO_2 e ITO, mediante el depósito previo de las películas metálicas respectivas (In, Sn e In-Sn) por la técnica de erosión catódica y TT subsecuente en atmósfera oxidante a diferentes temperaturas para la obtención final de los óxidos. Mediante esta técnica se lograron obtener películas de TCO con muy buenas propiedades ópticas, eléctricas y estructurales, semejantes a resultados reportados, como se observará más adelante. Trabajos publicados referidos a la técnica descrita son escasos, en realidad es un método que está empezando a crecer en las áreas de investigación, el cual el equipo de trabajo a logrado desarrollar satisfactoriamente. Como se podrá apreciar, el método de oxidación de películas metálicas es muy sencillo en su aplicación. Por otro lado, películas de SnO_2 e ITO fueron obtenidas también por el proceso de erosión catódica reactiva, lográndose obtener resultados igual de satisfactorios. La descripción de la metodología desarrollada para todos los casos se detalla en la sección 3.1.2.

Para seleccionar las temperaturas de TT en atmósfera oxidante y poder obtener los óxidos respectivos de los metales, previamente se hizo un seguimiento de la oxidación a muestras metálicas de In y de In-Sn mediante exposición de las mismas a un haz incidente (de 4 mW), y con un aumento gradual de la temperatura de una placa sobre la que estaba colocada la muestra, por medio de una resistencia, desde temperatura ambiente hasta alrededor de 500°C . El haz de esta forma fue atravesando la muestra a medida que se iba oxidando el metal, y este cambio progresivo fue medido por un sensor de la transmisión de luz localizado debajo de la muestra, y también por otro sensor de la luz que fue reflejada localizado por arriba de la muestra. Los datos fueron capturados en una computadora y por medio de un programa especial se graficaron cuatro valores que fueron: tiempo, temperatura, reflexión y transmisión de luz. Los datos así obtenidos son presentados en la Figura 4.25 para el caso de la oxidación progresiva del In, y en la Figura 4.26 los correspondientes a la oxidación gradual del In-Sn. En estas figuras podemos ver el proceso gradual de oxidación tanto del In como del In-Sn. Vemos que, para el caso de la oxidación del In, a bajas temperaturas todavía está presente el metal, y que a partir de aproximadamente 160°C comienza a presentarse el In_2O_3 (el punto de fusión del In es de 156.2°C). Con respecto a la oxidación del In-Sn, se aprecia en la Figura 4.26 primero el comienzo de la oxidación del In alrededor de 160°C , y en aproximadamente 220°C el comienzo de la oxidación del Sn (su punto de fusión es de 231.9°C). Alrededor de los 330°C , en ambas figuras, se observa que las películas de In e In-Sn están totalmente oxidadas, ya que se observa una saturación de las muestras por medio de una meseta en la transmisión a partir de los

320°C aproximadamente. Basándose en esto, se decidió escoger las temperaturas de 350, 400, 450 y 500°C para oxidar las muestras metálicas de In, Sn e In-Sn.

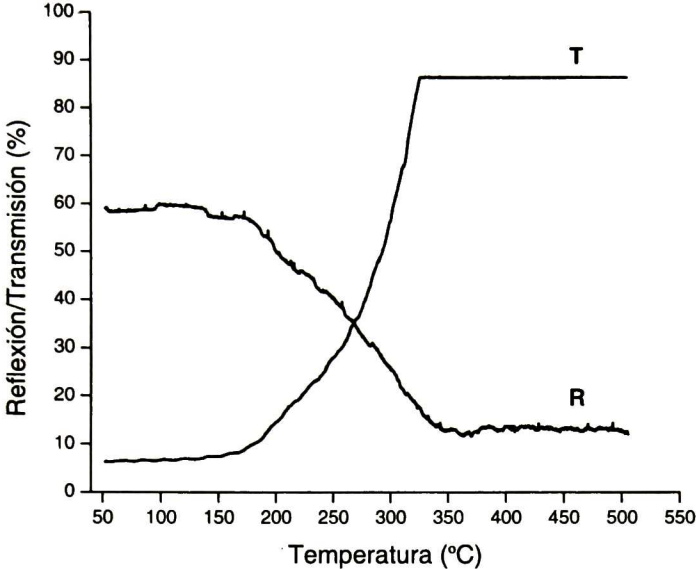


Figura 4.25 Proceso de formación gradual de In_2O_3 a partir de la oxidación de In metálico.

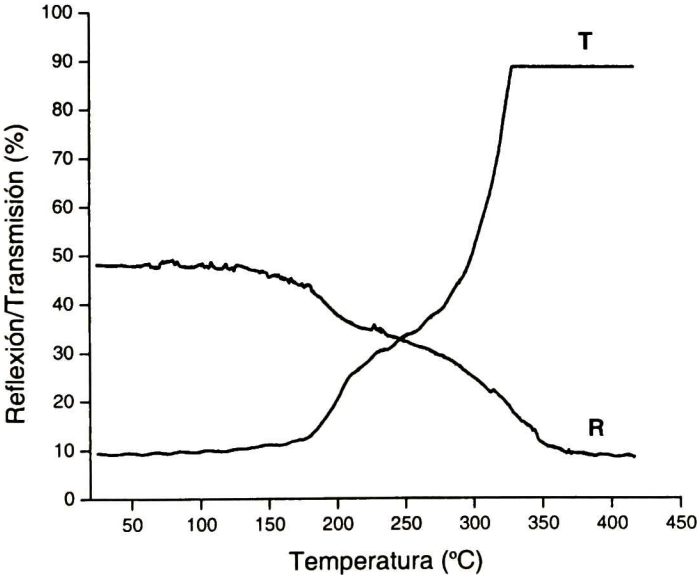


Figura 4.26 Proceso de formación gradual de ITO a partir de la oxidación de In-Sn metálico.

4.2.1 Películas de In_2O_3 Obtenidas por Depósito de In Sobre Vidrio y Oxidación Posterior a Diferentes Temperaturas.

En la Figura 4.27 son presentados los difractogramas para las películas de In_2O_3 obtenidas a partir del depósito de In sobre vidrio, con un tiempo de 30 segundos, por la técnica de erosión catódica y con TT posterior en atmósfera de aire por un tiempo de una hora a las temperaturas de 350, 400, 450 y 500°C, respectivamente.

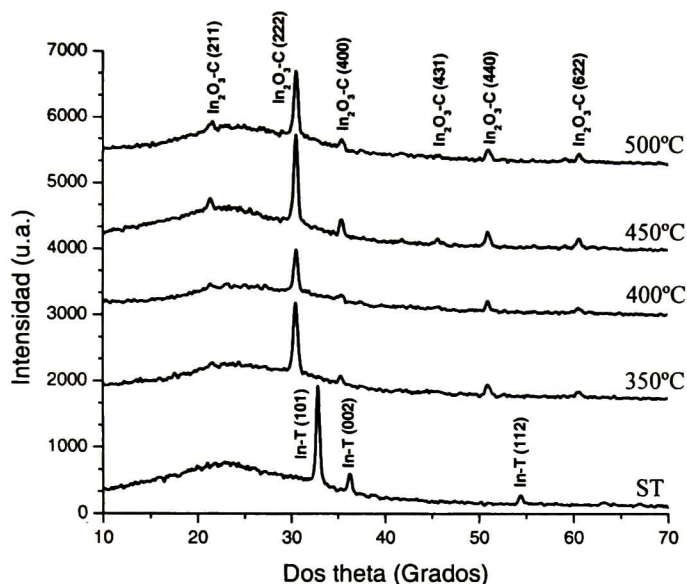


Figura 4.27 Patrones de DRX para las películas de In_2O_3 obtenidas por crecimiento de In por erosión catódica en un tiempo de 30 segundos, y con TT en atmósfera oxidante por una hora a las temperaturas de 350, 400, 450 y 500°C.

En ellos se puede constatar que las películas de In_2O_3 así obtenidas resultaron policristalinas. El difractograma localizado en la parte de abajo de la figura corresponde a la película de In metálico tetragonal (In-T) [59], cuyos tres picos detectables en dos theta son en 32.73, 36.15 y 54.34 grados respectivamente, mostrando el primer pico la mayor intensidad. Estos picos corresponden a los planos del In en su fase tetragonal: (101), (002) y (112), propiamente. El resto de los difractogramas pertenecen a las muestras de In_2O_3 obtenidas a partir de las películas de In con TT posterior, y se presentan en orden ascendente en la temperatura de TT a partir del difractograma de abajo. Aquí se pueden ver seis picos detectables en dos theta, siendo los mismos en 21.26, 30.41, 35.32, 45.63, 50.92 y 60.63 grados, teniendo el segundo pico la mayor intensidad. Estos picos pertenecen al In_2O_3 en su fase cúbica ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-C}$) [60] con los planos (211), (222), (400), (431), (440) y (622) respectivamente. Se puede notar que la muestra de In_2O_3 que se observa más cristalina con respecto

a las demás es la que tiene TT a 450°C, esto de acuerdo con la intensidad presentada por los picos en los difractogramas. Este dato nos indica un mayor espesor de esta muestra, el cual es de 61.7 nm con respecto a 59.7 nm de la película con TT a 500°C.

En la Figura 4.28 se presentan los espectros de reflectancia y transmitancia para las muestras de In_2O_3 obtenidas a partir del TT de las películas de In. Se observa una transmitancia en las películas de alrededor de 83-86%, cubriendo todo el espectro visible, con un borde de absorción bien marcado en 300 nm de longitud de onda, el cual corresponde a la absorción del sustrato de vidrio. Para su apreciación se presenta de igual forma el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado para los depósitos del metal. Valores de porcentaje de transmitancia muy semejantes a los nuestros son reportados en la referencia [61] para In_2O_3 . Con respecto a los espectros de reflectancia se obtuvo un porcentaje del 18% de la misma en todas las muestras con TT.

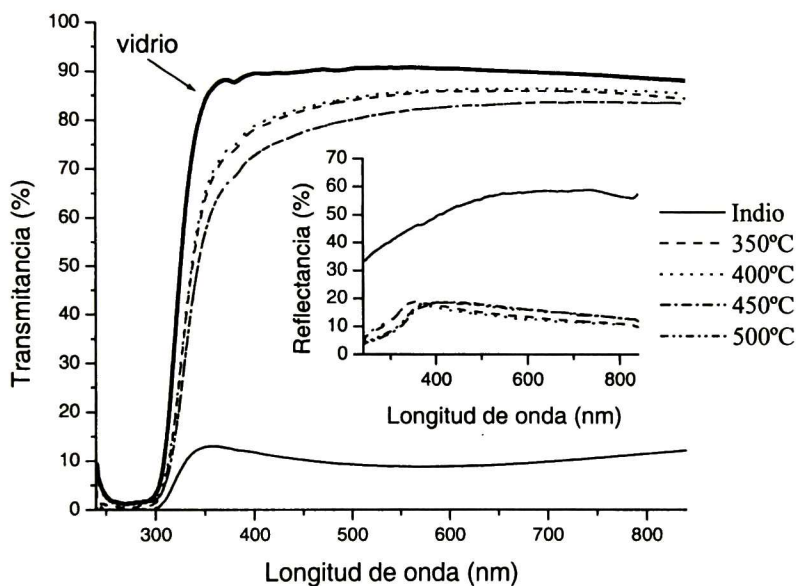


Figura 4.28 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de In_2O_3 obtenidas a partir de la oxidación por una hora, a las temperaturas indicadas, de las muestras de In crecidas por 30 segundos. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado, y los espectros correspondientes al metal sin oxidar.

Por otra parte, fueron calculados los valores de resistencia de hoja de todas las muestras a partir de la medición de la resistencia por medio del uso de un multímetro entre dos contactos de plata coplanares pintados sobre las muestras, de acuerdo al método descrito en la sección 3.2.5. Dichos valores son presentados en conjunto con los respectivos a las películas de SnO_2 e ITO en la Figura 4.34. Para la muestra de In oxidada a 500°C, que es la muestra que presentó el valor menor

de resistencia de hoja, se obtuvo una resistividad de $1.7 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$. El espesor respectivo obtenido a partir del ajuste de los datos experimentales de reflexión y transmisión en el equipo *Film Tek* fue de 59.7 nm. Trabajos similares [62-64] han reportado resistividades del orden de $10^{-2} - 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ para las películas de In_2O_3 , y en la referencia [61] se reporta un valor con orden de $10^{-4} \Omega\text{-cm}$.

4.2.2 Películas de SnO_2 Obtenidas por Depósito de Sn Sobre Vidrio y Oxidación Posterior a Diferentes Temperaturas.

Se presentan en la Figura 4.29 los difractogramas para las películas de SnO_2 obtenidas a partir del depósito de Sn sobre vidrio, con un tiempo de 30 segundos, por la técnica de erosión catódica y con TT en atmósfera de aire por un tiempo de una hora a las temperaturas de 350, 400, 450 y 500°C, respectivamente.

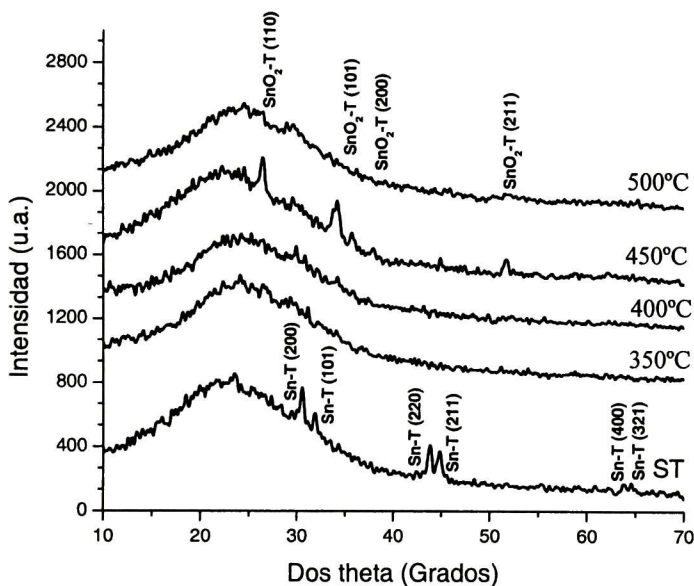


Figura 4.29 Patrones de DRX para las películas de SnO_2 obtenidas por crecimiento de Sn por erosión catódica en un tiempo de 30 segundos, y con TT en atmósfera oxidante por una hora a las temperaturas de 350, 400, 450 y 500°C.

En la base de la figura podemos ver el difractograma correspondiente a la película de Sn sin TT, mientras que las películas con TT se presentan en orden ascendente conforme aumenta la temperatura de TT. Para el difractograma de la muestra de Sn ST se tienen seis picos perceptibles en las posiciones de dos theta 30.52, 31.74, 43.76, 44.75, 63.92 y 64.48 grados, presentando el primero de ellos la mayor intensidad, y los cuales corresponden a los planos del Sn en su fase tetragonal (Sn-

T) [65] (200), (101), (220), (211), (400) y (321), respectivamente. Con respecto a los difractogramas de las muestras con TT se pueden observar por lo menos cuatro picos detectables en la muestra con TT a 450°C en las posiciones de dos theta de 26.44, 34.17, 37.80 y 51.58 grados con el primer pico de mayor intensidad. Tales picos se relacionan en la posición con los planos del SnO₂ en su fase tetragonal (SnO₂-T) [66] (110), (101), (200) y (211), correspondientemente. El resto de las muestras con TT resultaron amorfas, y esto quizás se deba a que originalmente la película metálica de Sn obtenida mediante la erosión catódica se fraccionó en partes para la aplicación de los TT a las diferentes temperaturas, y se ha visto que el espesor de las películas obtenidas mediante esta técnica no llega a ser homogéneo en todo el sustrato, por lo cual quizás el espesor de la película con TT a 500°C sea menor con respecto a la de TT a 450°C. Además hay que considerar que las películas de SnO₂ resultantes son muy delgadas, de alrededor de 50 nm, las cuales pueden llegar a dificultar su detección en la medición de DRX.

Algo interesante en estas películas de SnO₂ es el haber conseguido obtener una muestra con estructura policristalina, ya que generalmente resulta complicado lograrlas de esta manera, salvo si no es por aplicación de temperatura al sustrato al momento del depósito, como se ha visto en la referencia [67], donde por evaporación térmica se obtienen películas de SnO₂ con estructura amorfa, y la cristalización se da al aplicar una temperatura al sustrato mayor a 600°C. De igual forma en la referencia [68] se reporta un estudio de películas de SnO₂ obtenidas mediante *electron beam evaporation* las cuales también presentan una estructura amorfa. Sólo que en su caso con una temperatura de sustrato de 250°C obtienen picos característicos de la fase SnO. Un caso diferente se presenta en la referencia [69] donde se obtienen películas de SnO₂ por la técnica de depósito por vapor químico con espesores superiores a los 250 nm y las cuales presentan una estructura policristalina al aplicar una temperatura mínima al sustrato de 350°C. En nuestro trabajo las películas de SnO₂ presentan un espesor de \approx 50 nm, las cuales son más delgadas en comparación de la referencia mencionada, y por lo cual llegan a presentar patrones de difracción con tendencia amorfa.

En la Figura 4.30 se presentan los espectros de reflectancia y transmitancia para las muestras de SnO₂ obtenidas a partir del TT de las películas de Sn. Se observa una transmitancia de alrededor 80-85%, con un borde de absorción idéntico para todas las películas de SnO₂ a la longitud de onda de 300 nm, el cual corresponde al sustrato de vidrio. Tanto el vidrio como el SnO₂ absorben en la misma región, por lo cual no se puede distinguir la verdadera absorción de la película. Con respecto a los espectros de reflectancia se obtuvo un porcentaje del 8-10% de la misma en todas las muestras con TT.

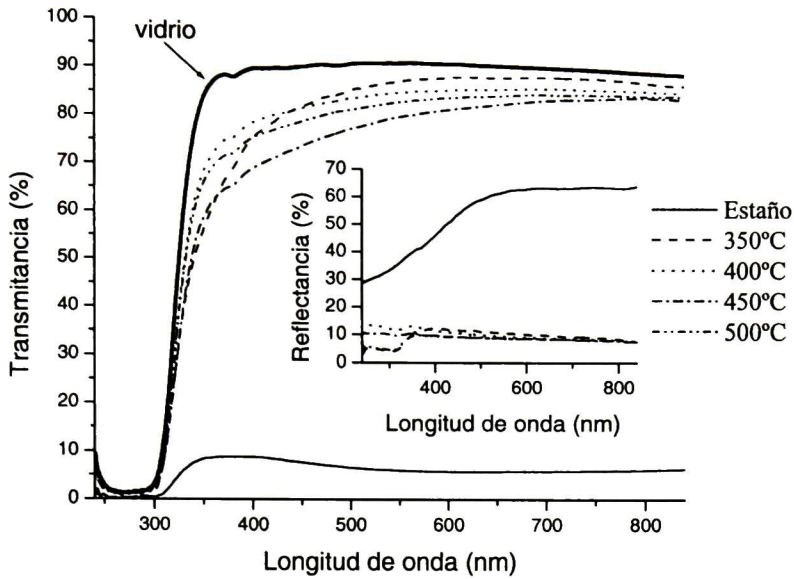


Figura 4.30 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de SnO₂ obtenidas a partir de la oxidación por una hora, a las temperaturas indicadas, de las muestras de Sn crecidas por 30 segundos. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado, y los espectros correspondientes al metal sin oxidar.

Se ha publicado en trabajos previos, donde el SnO₂ se ha obtenido por otras técnicas como spray pirolisis [67] y *electron beam evaporation* [68], una resistividad del material con un orden de $10^{-3} \Omega\text{-cm}$. Claro que en estos trabajos se aplicó temperatura al sustrato al momento del depósito. En nuestro caso, se obtuvo una resistividad de $5 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ para la muestra de Sn oxidada a 500°C, que fue la muestra que obtuvo la menor resistencia de hoja. Dicha muestra presentó un espesor de 45 nm, dato que fue obtenido mediante el ajuste de los valores experimentales de reflectancia y transmitancia en el equipo *Film Tek*. Los valores de resistencia de hoja para todas las muestras son presentados en la Figura 4.34.

4.2.3 Películas de ITO Obtenidas por Depósito de In-Sn Sobre Vidrio y Oxidación Posterior a Diferentes Temperaturas.

Se presentan en la Figura 4.31 los difractogramas para las películas de ITO obtenidas a partir de la erosión catódica de un blanco de indio con pequeños fragmentos de estaño sobre su superficie, por un tiempo de 30 y 50 segundos y con aplicación de TT posterior en atmósfera de aire por un tiempo de una hora a las temperaturas de 350, 400, 450 y 500°C, respectivamente, además de las películas

con TT extra en atmósfera de aire a 500°C por diferentes tiempos hasta completar cinco horas en total. Este TT extra aplicado fue con la intención de buscar alguna mejoría en las películas, la cual no fue observada.

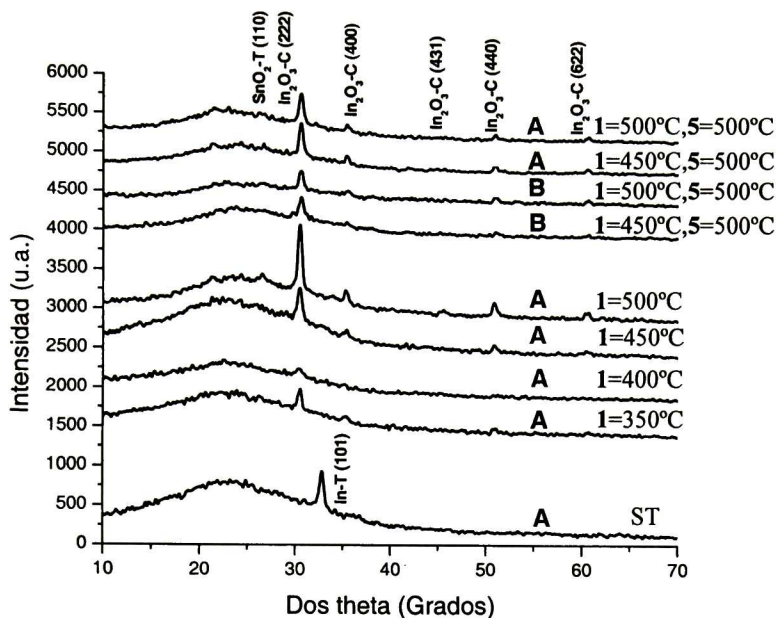


Figura 4.31 Patrones de DRX para las películas de ITO obtenidas a partir del crecimiento por erosión catódica de películas de In-Sn en un tiempo de 30 (A) y 50 (B) segundos, y con TT en atmósfera oxidante a las temperaturas de 350, 400, 450 y 500°C por una hora (1), y de 500°C por 5 horas (5) más.

De acuerdo con los patrones de difracción obtenidos de todas las muestras con TT se puede observar la presencia de ITO en ellas, ya que los difractogramas mencionados corresponden al $\text{In}_2\text{O}_3\text{-C}$ y no hay picos que nos indiquen fases cristalinas de algún compuesto de estaño, lo cual nos indica que prácticamente todo el Sn pasó a formar parte de la red cristalina del In_2O_3 . Con respecto al Sn metálico en la muestra ST, no se alcanza a apreciar su presencia en el difractograma debido al porcentaje agregado en comparación del In (ver Figura 4.32), y a que, además, el difractograma del vidrio cubre al mencionado pico en 30.52 grados de dos theta, esto de acuerdo con la referencia [65].

Se calculó el porcentaje atómico de In y Sn en las películas de ITO obtenidas a partir de la oxidación de las muestras metálicas a 450 y 500°C respectivamente, crecidas por 30 y 50 segundos, mostrándose dichos valores en la Figura 4.32. Estos porcentajes fueron obtenidos en las muestras a partir de la medición de contenido de In y Sn por medio de EDAX (ver sección 3.2.2), descartando los elementos constituyentes del sustrato de vidrio y el oxígeno de las películas, de tal forma que

sumaran entre los dos metales 100%. Para considerar el oxígeno en nuestras películas se supuso un 60% de oxígeno en todas las muestras de acuerdo a la estructura atómica del In_2O_3 , ajustándose los porcentajes de In y Sn al 40% restante. De esta forma tenemos que, para el caso de la película metálica oxidada a 450°C en los dos tiempos de depósito, se obtuvo alrededor de 34% atómico de In, 6% atómico de Sn y 60% atómico de O; con respecto a las películas metálicas oxidadas a 500°C únicamente se difirió en el porcentaje atómico del Sn, que fue de 5%.

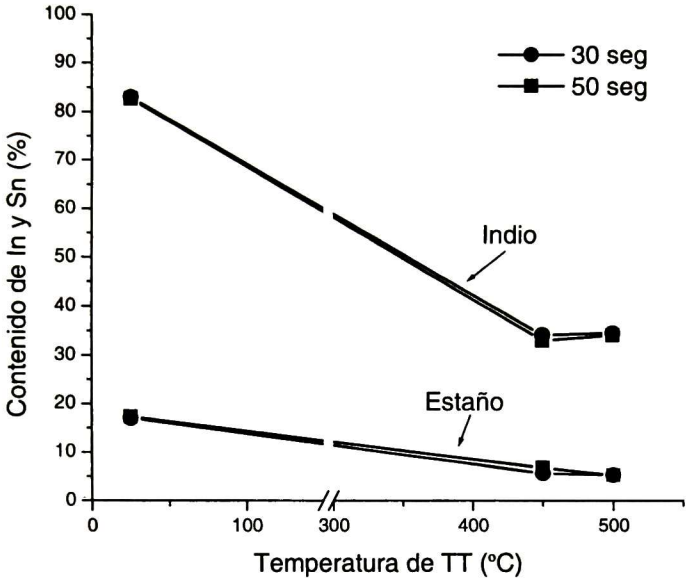


Figura 4.32 Porcentaje atómico de In y Sn para las muestras de ITO obtenidas a partir de películas de In-Sn depositadas por 30 y 50 segundos y con TT oxidante.

Se obtuvieron los espectros de reflectancia y transmitancia para las muestras de ITO obtenidas a partir de la oxidación por una hora, a las temperaturas de 350, 400, 450 y 500°C respectivamente, de las muestras de In-Sn crecidas por 30 segundos sobre vidrio, observándose en la Figura 4.33. Con respecto a los espectros de transmitancia tenemos que todas las muestras con TT presentaron valores de 80-90% en todo el espectro visible, con un borde de absorción bien marcado alrededor de los 300 nm debido al sustrato de vidrio. De esta manera, el borde de absorción del ITO no puede ser definido, ya que éste absorbe en la misma región en la que lo hace el vidrio. Estos valores obtenidos son más altos en comparación con resultados de trabajos similares publicados donde el porcentaje de transmisión es menor a 80% [70, 71]. En los espectros de reflectancia se puede ver que todas las muestras con TT presentan una reflectancia de alrededor del 15-18%.

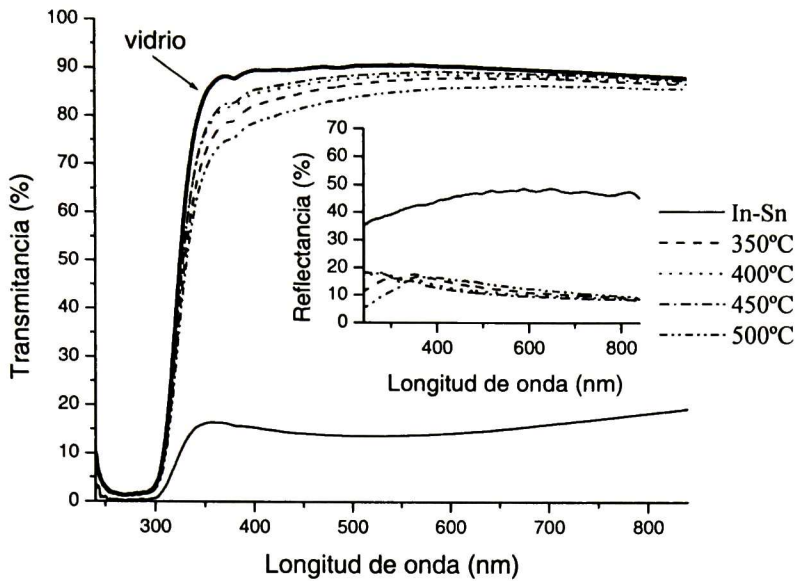


Figura 4.33 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO obtenidas a partir de la oxidación por una hora, a las temperaturas indicadas, de las muestras de In-Sn crecidas por 30 segundos. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado, y los espectros correspondientes al metal sin oxidar.

En la Figura 4.34 se presentan las resistencias de hoja para las series de películas de In_2O_3 , SnO_2 e ITO en función de la temperatura de TT. Las resistividades calculadas para las muestras oxidadas a 500°C se presentan en la Tabla 4.2. Para el caso del ITO crecido a 30 segundos, obtenido al oxidarse el metal a 500°C , se obtuvo una resistividad de $1.3 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$, y para la película con 50 segundos de depósito y con TT reductivo en $\text{H}_2 + \text{N}_2$ por tres horas posterior a la oxidación de $6.59 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$. En varios trabajos de estudio del ITO con formas diferentes de preparación se han reportado valores de resistividad del orden de $10^{-4} \Omega\text{-cm}$ [72-77]. De hecho, la resistividad del ITO comercial es de $2 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$. En nuestro caso, la resistividad obtenida no es ningún problema, ya que se ha publicado que para la aplicación del ITO en dispositivos es preferible uno con baja resistividad ($\rho < 10^{-4} \Omega\text{-cm}$) [74]. En la figura se puede apreciar cómo va disminuyendo la resistencia de hoja a medida que se incrementa la temperatura de TT, desde 350 hasta 500°C , para todas las películas con 30 segundos de tiempo de depósito. Esta disminución es debida al aumento en la cristalinidad de las muestras al tratarlas térmicamente como se observa en los difractogramas de las Figuras 4.28, 4.30 y 4.32. El TT oxidante a 500°C beneficia en gran medida las propiedades eléctricas de las películas.

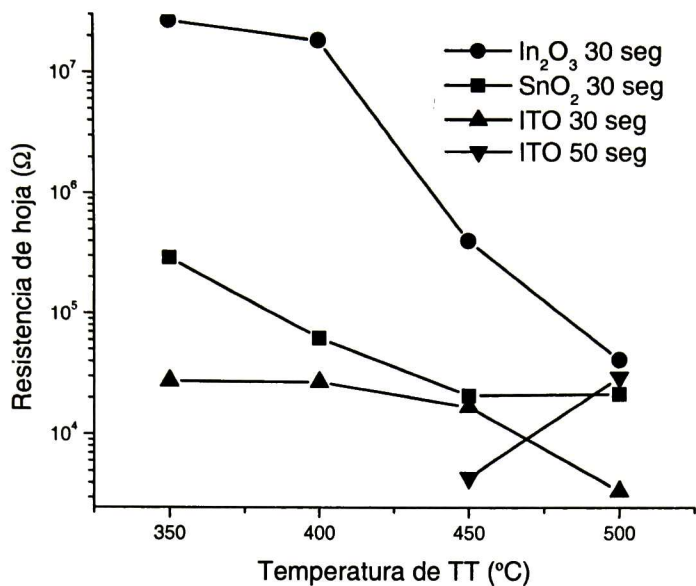


Figura 4.34 Valores de resistencia de hoja en función de la temperatura de TT para las muestras de In₂O₃, SnO₂ e ITO.

En el caso de las películas de ITO con 50 segundos de tiempo de depósito se observa que la resistencia de hoja aumenta de 450 a 500°C. Esto es posible que se deba al espesor de cada película, el cual sería mayor en la película con TT a 450°C con respecto a la de 500°C, ya que, como se explicó en la sección 4.2.2 de la elaboración de películas de SnO₂, las películas obtenidas por la técnica de erosión catódica no presentan un espesor uniforme en toda la película sino que éste disminuye gradualmente hacia las orillas del substrato. Por lo tanto, es muy probable que al seccionar la película de ITO para la aplicación del TT a las diferentes temperaturas se hayan escogido fragmentos con diferentes espesores. De ahí el aumento en la resistencia de hoja. Con respecto al In₂O₃ se observa una disminución en tres órdenes de magnitud desde 350 a 500°C, mientras que para el ITO es de un orden de magnitud la misma disminución. Más aún, en las dos series de ITO (30 y 50 segundos de tiempo de depósito) se puede observar que la resistencia de hoja es muy baja en comparación de las obtenidas para el In₂O₃. Esto nos indica una concentración más alta de portadores libres en las películas de ITO, lo cual es una clara evidencia de la incorporación del Sn en la estructura cristalina del In₂O₃.

Tabla 4.2 Valores de resistividad, para las muestras metálicas de In, Sn e In-Sn crecidas por 30 segundos y con TT oxidante posterior a 500°C por una hora.

Película	Resistividad ($\Omega\text{-cm}$)
SnO ₂	5×10^{-2}
In ₂ O ₃	1.7×10^{-1}
ITO	1.3×10^{-2}
ITO (50 seg, TT posterior en H ₂ + N ₂)	6.59×10^{-3}

De acuerdo con los resultados obtenidos de resistividad, en donde se ve que a una temperatura de TT de 500°C es cuando se obtienen los valores más bajos, se decidió fijar esta temperatura para oxidar muestras metálicas de In-Sn y variar los tiempos de depósito para obtener películas de ITO en las cuales se trate de superar la resistividad lograda aquí.

4.2.4 Películas de ITO Obtenidas por Depósito de In-Sn sobre Vidrio y Oxidación Posterior a 500°C.

Para llevar a cabo este estudio, se crecieron dos series de películas de ITO, llamándose serie 1 y serie 2, en las cuales se fijó la temperatura de TT oxidante por una hora en 500°C. La diferencia entre las dos series fue el porcentaje de Sn agregado al blanco de In, que para la serie 1 fue relativamente mayor en comparación al de la serie 2. En ambas series se dieron tiempos de depósito de las películas de 20, 25, 30 y 35 segundos. Se presenta primeramente la serie 1.

4.2.4.1 Serie 1.

La composición química obtenida por EDAX de las diferentes películas se presenta en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Porcentaje atómico de In y Sn de las películas de ITO de la serie 1.

Muestra de ITO	% atómico de In	% atómico de Sn
20 seg	30.5	9.5
25 seg	35.6	4.4
30 seg	38.02	1.98
35 seg	37.6	2.4

El hecho de que el porcentaje de Sn disminuye conforme aumenta el tiempo de depósito se puede deber a que el Sn se fue agotando a medida que se hacían los depósitos, ya que se depositaron ocho películas en una sola exposición del blanco en la cámara de vacío, dos muestras por cada uno de los tiempos de depósito.

En la Figura 4.35 se presentan los patrones de DRX para las muestras de ITO resultantes con tiempos de depósito de 20, 25, 30 y 35 segundos, mostrados en orden ascendente. En estos se alcanzan a detectar ocho picos en las cuatro muestras, que corresponden al patrón de difracción del $\text{In}_2\text{O}_3\text{-C}$ [60]. Dichos picos son detectados en 21.26, 30.41, 35.32, 37.86, 41.74, 45.63, 50.92 y 60.63 grados, teniendo el segundo pico la mayor intensidad, y pertenecen al $\text{In}_2\text{O}_3\text{-C}$ con los planos (211), (222), (400), (411), (332), (431), (440) y (622) respectivamente.

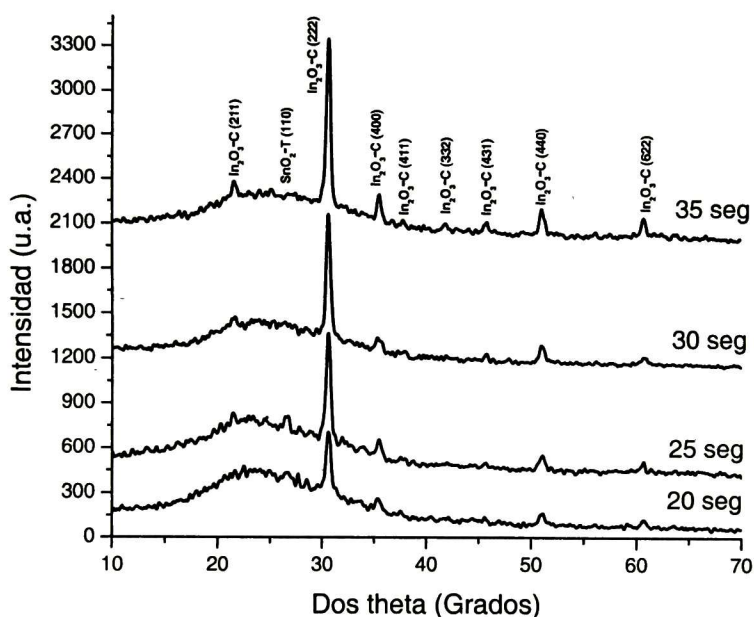


Figura 4.35 Difractogramas de la serie 1 de películas de ITO obtenidas por depósito de metales In-Sn y TT posterior a 500°C por una hora con diferentes tiempos de depósito.

No hay presencia de algún compuesto de Sn en estos patrones, lo cual nos indica que éste fue utilizado para impurificar el In_2O_3 . Algo que se aprecia es la intensidad en estos picos la cual aumenta conforme incrementa el tiempo de depósito, desde 20 hasta 35 segundos. Lo que puede suceder en este caso es que los cristales que constituyen al material aumentan de tamaño con el tiempo, esto aunado al grosor de la película (ver más adelante tabla de grosores). El tamaño de los cristales puede ser visto cómo va incrementando en las siguientes imágenes, en las cuales se

aprecian, primero, unos agregados chicos en el (a) (tiempo de depósito de 20 segundos), y después, en (d) (35 segundos), estos son mucho más grandes.

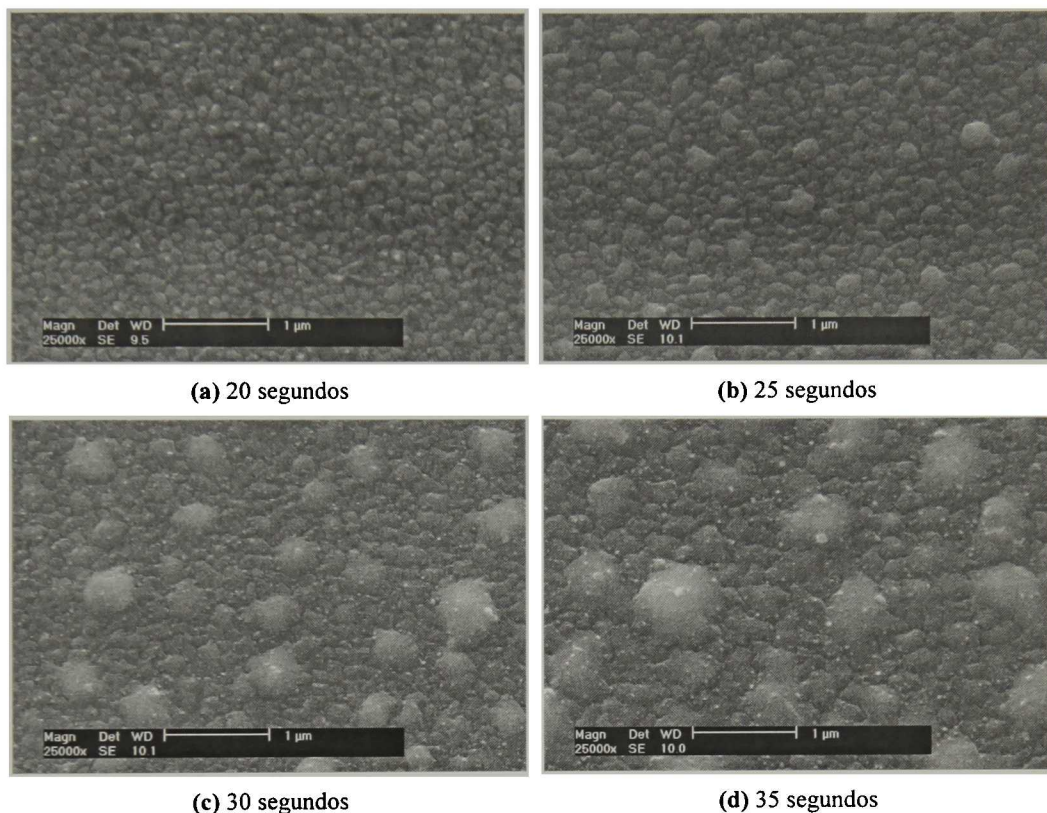


Figura 4.36 Imágenes bidimensionales de las muestras de la serie 1 obtenidas por MEB con tiempos de depósito de: a) 20, b) 25, c) 30 y d) 35 segundos.

Las imágenes fueron obtenidas por MEB con un aumento de 25000x, y lo que se alcanza a notar es la presencia de agregados de forma homogénea en la imagen del (a) que corresponde a la muestra con 20 segundos de depósito, y en las siguientes imágenes se ve la presencia de dos tipos de agregados por las dimensiones que presentan, los cuales aumentan de tamaño gradualmente conforme al tiempo de depósito. En la referencia [78] se menciona que al aplicar temperatura a una película delgada aumentan los esfuerzos de manera considerable, lo que provoca que la película busque estabilizarse de alguna manera, entonces el esfuerzo originado es relajado con el transporte de material de la película hacia su superficie mediante una difusión a través de las fronteras de grano. Este fenómeno provoca la formación de montículos en la superficie, que en nuestro caso serían los agregados grandes vistos en las imágenes. El transporte de material de la película a la superficie es un fenómeno que ocurre con las películas policristalinas de metales suaves que

presentan grandes esfuerzos compresivos, los cuales pueden ser inducidos con el aumento de la temperatura [78, 79].

Los espectros respectivos a las muestras mencionadas de reflectancia y transmitancia se presentan en la Figura 4.37, y en ellas se observa un porcentaje de transmitancia variable, el cual disminuye conforme es mayor el tiempo de depósito de las muestras. Dicho porcentaje de transmitancia es de $\approx 85\%$ en todo el espectro visible para las muestras más delgadas (20 y 25 segundos de tiempo), mientras que para las películas con 30 y 35 segundos de tiempo este porcentaje no es constante en todo el espectro visible y es más bajo en comparación con las películas más delgadas.

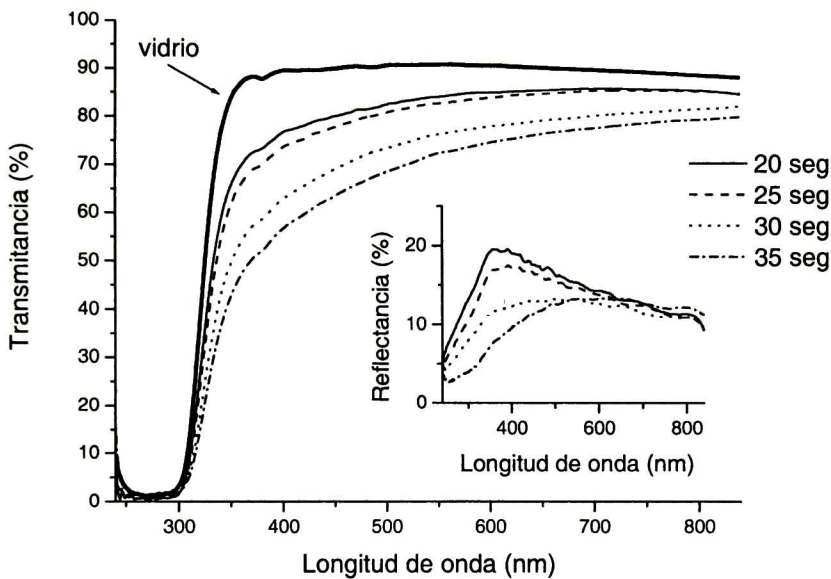


Figura 4.37 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia de las películas de ITO de la serie 1 obtenidas a partir del depósito de In-Sn y TT posterior a 500°C por una hora. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.

Así tenemos que para la muestra con 30 segundos dicho porcentaje de transmitancia es de 83% a la longitud de onda de 800 nm, mientras que a 400 nm es de 64%. Por otro lado, para la muestra con 35 segundos se tiene un porcentaje de transmitancia de 80% a 800 nm, y a los 400 nm presenta un valor de 57%. De acuerdo con los espectros de reflectancia se aprecia que las muestras con 30 y 35 segundos de tiempo presentan unos valores bajos. Esto quizás se deba a una rugosidad presente en estas muestras relacionada con los montículos formados, vistos en las imágenes anteriores.

Por otra parte, en la Figura 4.38 se presentan los espectros de transmitancia y reflectancia en un intervalo más grande de longitud de onda para las películas de ITO de la serie 1: de 240 a 5000 nm para la transmitancia y de 240 a 25000 nm para la reflectancia. Las mediciones de UV-visible fueron realizadas en el equipo de reflexión y transmisión óptica mencionado en la sección 3.2.3 mientras que las de infrarrojo en un equipo *Bruker Optics-Equinox 55* con modo de operación de 5° de incidencia para la reflectancia e incidencia normal para la transmitancia y cuyos intervalos espectrales son de 12000 - 5300 cm^{-1} para el cercano infrarrojo (NIR) y de 7500 - 370 cm^{-1} para el medio infrarrojo (MIR). Las mediciones de las muestras crecidas por 25 segundos en ambos espectros y la crecida por 30 segundos en el espectro de transmitancia no son presentadas debido a que no fue posible realizar las mediciones de infrarrojo respectivas en ellas.

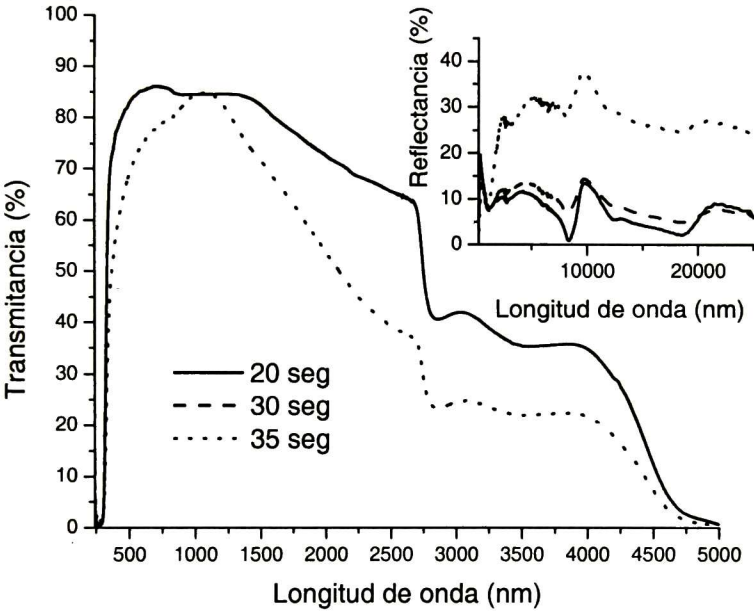


Figura 4.38 Espectros NIR y MIR de reflectancia y transmitancia de las películas de ITO de la serie 1 obtenidas a partir del depósito de In-Sn y TT posterior a 500°C por una hora.

Con respecto a los espectros de transmitancia se puede observar que los porcentajes de las dos muestras analizadas siguen el mismo comportamiento descrito en la Figura 4.37: el porcentaje de transmitancia de la película crecida por 35 segundos es menor para todas las longitudes de onda con respecto a la película crecida por 20 segundos. Sólo llegan a coincidir en los valores en aproximadamente 1060 nm de longitud de onda. Asimismo, la transmitancia para ambas muestras gradualmente disminuye en los espectros MIR hasta prácticamente un valor de cero a la longitud de

onda de 5000 nm. Esto se debe a que a partir de esta longitud de onda el sustrato de vidrio absorbe toda la radiación. Por esta razón se omiten las longitudes de onda de 5000 nm en adelante para los espectros de infrarrojo. En los espectros de reflectancia lo que se aprecia es un valor muy parecido en todas las longitudes de onda para las muestras crecidas por 20 y 30 segundos de 5 - 10 % aproximadamente, mientras que los valores para la película crecida por 35 segundos son todos mayores con respecto a las de 20 y 30 segundos. Dichos valores son de 25 - 35 % en todo el espectro analizado.

Por otra parte, como se mencionó en el capítulo anterior, a partir del equipo de reflexión y transmisión es posible obtener parámetros ópticos tales como el espesor, rugosidad, energía E_g y constantes ópticas por medio del ajuste de las mediciones de reflectancia y transmitancia realizadas a las muestras, haciendo uso para esto de modelos apropiados a cada material. Para el caso del ITO, se consideró un sistema aire-película-sustrato, en el cual los espectros ajustados se obtienen con una función dieléctrica compleja para la película modelada por la expresión generalizada del oscilador armónico de Lorentz, patentado por SCI, el cual está incluido en el software del sistema de medición óptica [80]. Un ejemplo del ajuste que se llega a alcanzar por medio del uso de estos modelos se presenta en la Figura 4.39 para la muestra crecida por 25 segundos de tiempo.

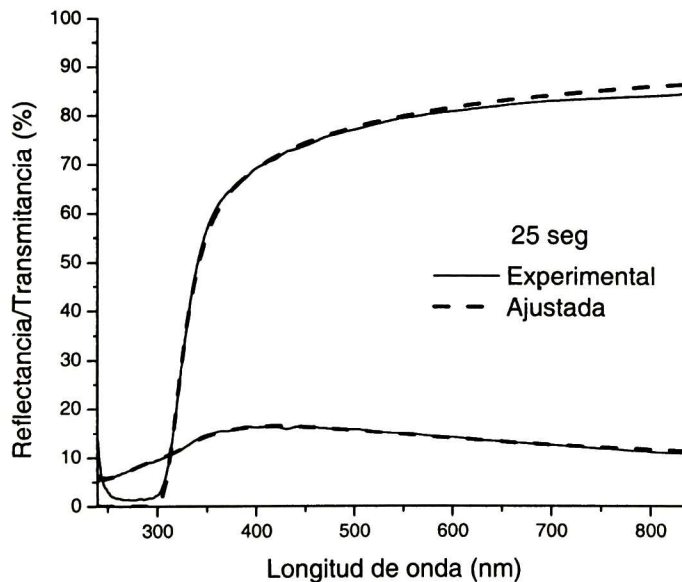


Figura 4.39 Espectros experimental y ajustado de reflectancia y transmitancia de la película de ITO con 25 segundos de depósito de la serie 1 obtenida a partir del depósito de In-Sn y TT posterior a 500°C por una hora.

Se lograron obtener los grosores para las muestras con 20, 25 y 30 segundos de tiempo a partir de estos ajustes, los cuales se presentan en la Tabla 4.4. Para la muestra con 35 segundos de tiempo no fue posible realizar un buen ajuste debido a la reflectancia tan baja que presentó.

Tabla 4.4 Espesores de las muestras de ITO de la serie 1.

Muestra	Grosor (nm)
20 seg	52.7
25 seg	55.4
30 seg	59.9
35 seg	--

Como una prueba más se aplicó un TT reductor en atmósfera de $H_2 + N_2$ posterior a la oxidación del metal por un tiempo de dos horas a $500^\circ C$ con la finalidad de tratar de mejorar las propiedades ópticas de las películas. El resultado que se obtuvo de esta prueba no fue muy satisfactorio, ya que dicho TT sólo consiguió beneficiar a la muestra con 20 segundos de depósito aumentando el porcentaje tanto de transmitancia como de reflectancia, mientras que hizo disminuir los porcentajes respectivos al resto de las películas. Ya se ha visto que este tipo de tratamientos influye favorablemente en las propiedades ópticas del ITO por remoción de sub-óxidos del material con el consiguiente cambio en la concentración de portadores, y que de igual manera contribuye en el aumento de la transmitancia a longitudes de onda baja del visible aumentando el valor de la energía E_g [32]. Los espectros respectivos son presentados en la Figura 4.40.

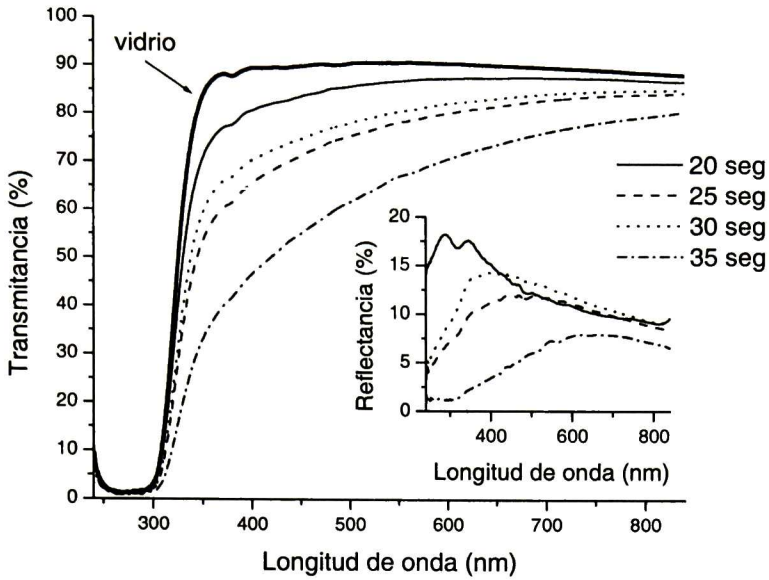


Figura 4.40 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia de las películas de ITO de la serie 1 obtenidas a partir del depósito de In-Sn y TT posterior por una hora y TT reductor subsiguiente por dos horas a 500°C. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.

4.2.4.2 Serie 2.

Se presentan en la Tabla 4.5 los valores de porcentaje de Sn e In para las muestras crecidas dentro de esta serie. Se puede apreciar la misma disminución en el porcentaje del Sn observada en la serie 1 anterior que es motivo del agotamiento del metal propiciado por depósito de ocho películas consecutivas a partir del mismo blanco, además de tener menos cantidad de fragmentos de Sn sobre la superficie del blanco con respecto al de la serie 1.

Tabla 4.5 Porcentaje atómico de In y Sn de las películas de ITO de la serie 2.

Muestra de ITO	% atómico de In	% atómico de Sn
20 seg	33.88	6.12
25 seg	37.58	2.42
30 seg	35.5	4.52
35 seg	35.96	4.04

Los difractogramas para las películas con 25, 30 y 35 segundos de tiempo son presentados en la Figura 4.41, y en ellos se detectan picos en 21.26, 30.41, 35.32, 37.86, 41.74,

45.63, 50.92 y 60.63 grados, donde el segundo pico presenta la mayor intensidad, y dichos picos pertenecen al $\text{In}_2\text{O}_3\text{-C}$ con los planos (211), (222), (400), (411), (332), (431), (440) y (622), respectivamente [60]. Hay mucha similitud en cuanto a intensidad de los picos correspondientes a los difractogramas de las tres películas, aún así, se alcanza a apreciar una menor intensidad del pico correspondiente al plano (222) en la muestra de 25 segundos de tiempo. De igual forma no hay señales de difracción de compuestos de Sn, lo cual nos indica que estos átomos están presentes en la estructura cristalina del In_2O_3 dopándolo.

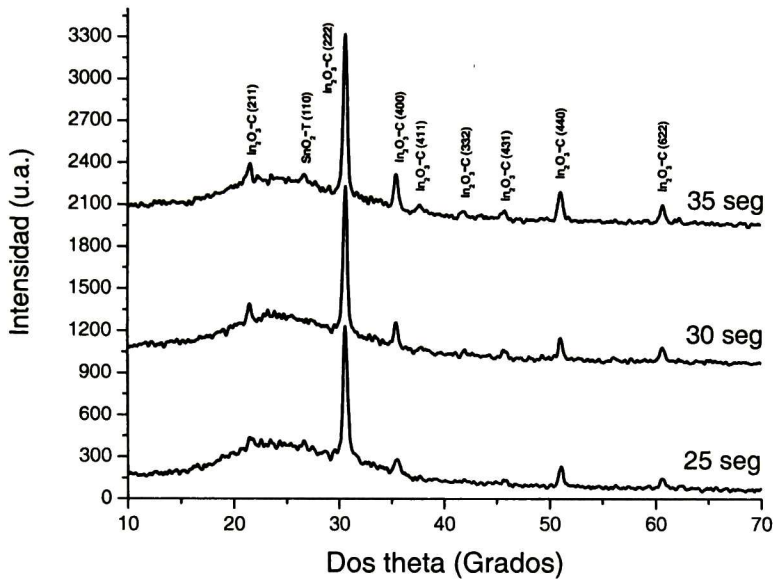
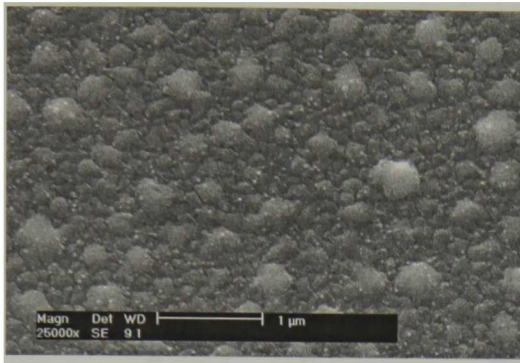
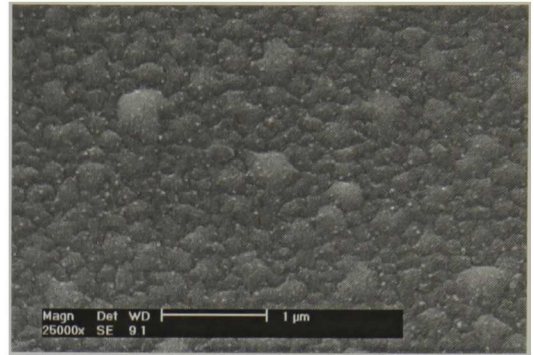


Figura 4.41 Difractogramas de la serie 2 de películas de ITO obtenidas por depósito de metales In-Sn y TT posterior a 500°C por una hora con diferentes tiempos de depósito.

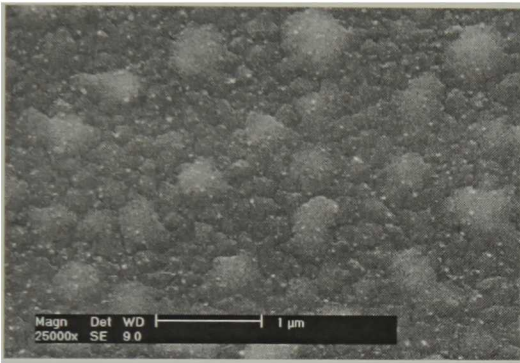
Las imágenes obtenidas por MEB de las muestras analizadas son presentadas en la Figura 4.42 con un aumento de 25000x. Igual que en la serie 1, se aprecian dos tipos de agregados con dos tamaños diferentes respectivamente en las cuatro muestras, siendo los más grandes un poco más claros de color apreciablemente. Y como se mencionó en la serie anterior, dichos agregados corresponden a montículos formados a partir del transporte de material de la película a su superficie mediante una difusión a través de las fronteras de grano por consecuencia del efecto de la temperatura aplicada a las películas metálicas que origina esfuerzos en las mismas, y tales esfuerzos buscan estabilizarse con la formación de los montículos.



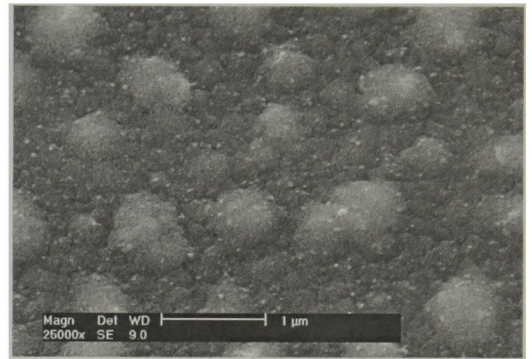
(a) 20 segundos.



(b) 25 segundos.



(c) 30 segundos.



(d) 35 segundos.

Figura 4.42 Imágenes bidimensionales de la serie 2 obtenidas por MEB de las muestras con: a) 20, b) 25, c) 30 y d) 35 segundos de tiempo de depósito.

En los espectros de reflectancia y transmitancia presentados en la Figura 4.43 se aprecia cómo disminuye el porcentaje de transmitancia de las muestras con 30 y 35 segundos de tiempo, desde 82% (800 nm) a 63% (400 nm) para la de 30 segundos, hasta 75% (800 nm) a 47% (400 nm) para la de 35 segundos. Con respecto a las películas con 20 y 25 segundos de tiempo, dichas transmitancias resultaron iguales a todas las longitudes de onda medidas, siendo de 84% para 800 nm y de 73% para 400 nm de longitud de onda. En los espectros de reflectancia podemos ver un porcentaje bajo para la muestra con 30 segundos de tiempo con respecto a las de 20 y 25 segundos, mientras que para la muestra con 35 segundos este valor es demasiado bajo en comparación de las muestras más delgadas. De acuerdo con las imágenes de MEB respectivas vistas podemos constatar que las muestras presentan rugosidad de acuerdo con los montículos grandes presentados, rugosidad que se ve reflejada en los valores bajos de reflectancia obtenidos.

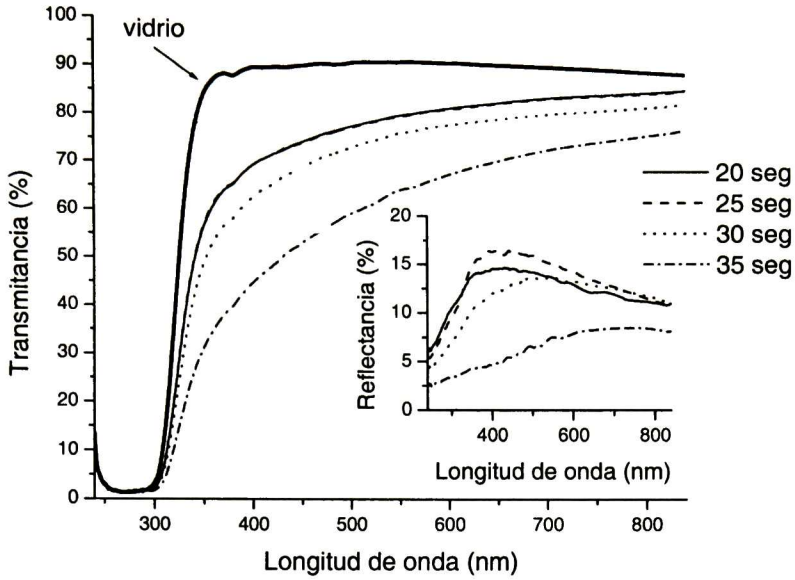


Figura 4.43 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia de las películas de ITO de la serie 2 obtenidas a partir del depósito de In-Sn y TT posterior a 500°C por una hora. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.

Los grosores de las películas de la serie 2 son presentados en la Tabla 4.6, y fueron obtenidos a partir del ajuste realizado a las mediciones de las muestras en el equipo de reflexión y transmisión, tal y como se describió en la serie 1. Nuevamente no fue posible realizar un buen ajuste a la película con 35 segundos de depósito debido a la baja reflectancia que presentó.

Tabla 4.6 Espesores de las muestras de ITO de la serie 2.

Muestra	Grosor (nm)
20 seg	51.2
25 seg	54.9
30 seg	64.0
35 seg	--

Además en la Figura 4.44 se presentan los espectros de transmitancia y reflectancia en un intervalo más grande de longitud de onda para las películas de ITO de la serie 2, siendo de 240 a 5000 nm para la transmitancia y de 240 a 25000 nm para la reflectancia. Las mediciones de UV-visible fueron realizadas en el equipo de reflexión y transmisión óptica mencionado en la sección

3.2.3 mientras que las de infrarrojo en el equipo *Bruker Optics-Equinox 55* descrito en la sección anterior.

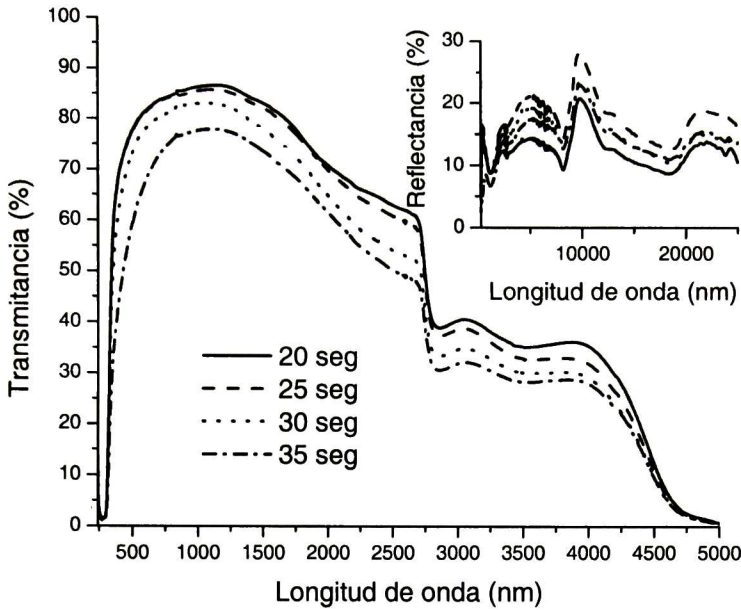


Figura 4.44 Espectros NIR y MIR de reflectancia y transmitancia de las películas de ITO de la serie 2 obtenidas a partir del depósito de In-Sn y TT posterior a 500°C por una hora.

En los espectros de transmitancia se puede observar, igual que en el caso de la sección anterior, que los porcentajes de las películas exhiben un comportamiento semejante al presentado en la figura anterior de espectros UV-visible, en donde la muestra con 20 segundos de tiempo presenta la mayor transmitancia en todo el espectro mostrado, mientras que dichos valores para la película con 35 segundos de tiempo son menores respecto a las otras tres muestras. De igual manera la transmitancia para las cuatro muestras paulatinamente disminuye en los espectros MIR hasta prácticamente cero a la longitud de onda de 5000 nm. Esto es debido a que a partir de esta longitud de onda el substrato de vidrio absorbe toda la radiación. En los espectros de reflectancia lo que se aprecia es un valor prácticamente igual en todas las longitudes de onda para las muestras crecidas por 30 y 35 segundos de 12 - 22 % aproximadamente, mientras que los valores para la película crecida por 25 segundos, que fueron de 15 - 28 %, son todos mayores con respecto a las demás muestras. Asimismo la película crecida por 20 segundos fue la que presentó los valores más bajos de reflectancia, siendo los mismos de 10 - 20 %.

Igual que en la serie anterior, para esta serie también hubo TT reductor para todas las muestras en atmósfera de $H_2 + N_2$ por dos horas a $500^\circ C$, y, a diferencia de la serie 1, en este caso sí hubo un aumento ligero en los porcentajes de transmitancia en todas las muestras observándose una recuperación en el porcentaje de transmitancia en la película con 35 segundos de tiempo al aumentar dicho valor de 47% a 64% en 400 nm de longitud de onda. Asimismo, la reflectancia también resultó un poco más alta comparada con la muestra ST en atmósfera reductora. Los espectros de reflectancia y transmitancia así obtenidos son presentados en la Figura 4.45.

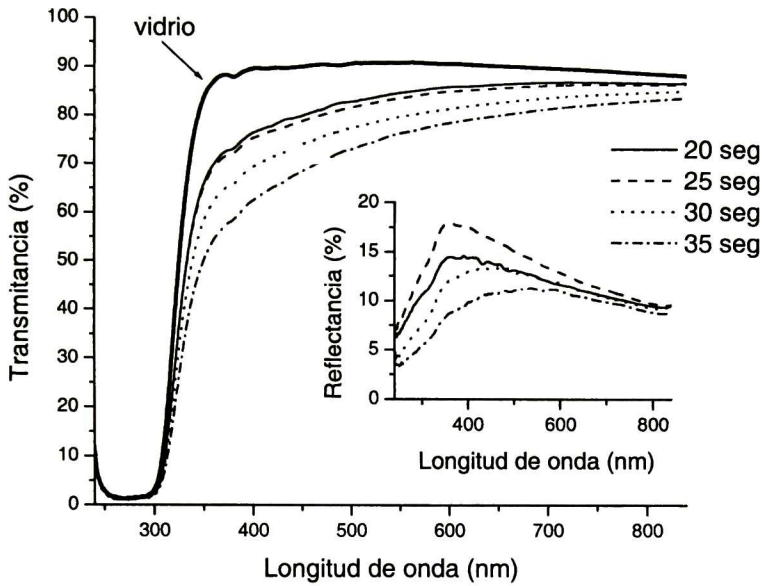


Figura 4.45 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia de las películas de ITO de la serie 2 obtenidas a partir del depósito de In-Sn y TT posterior por una hora y TT reductor subsiguiente por dos horas a $500^\circ C$. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.

Por medio de los grosores obtenidos y la resistencia de hoja calculada a las diferentes muestras, tanto de la serie 1 como de la serie 2 con y sin TT reductor posterior a $500^\circ C$, se pudieron calcular las resistividades para las diferentes muestras, las cuales son presentadas en la Tabla 4.7. Se puede apreciar rápidamente que se lograron obtener películas de ITO con resistividades de órdenes de magnitud de $10^{-3} \Omega\text{-cm}$, y más aún, en las muestras con 25 segundos de depósito de las series 1 y 2 con TT reductor se puede ver que tales valores resultaron de casi un orden de 10^{-4} . De hecho, la película con 30 segundos de depósito de la serie 2 con TT reductor también presentó un resultado similar. Teóricamente la resistividad de una película de ITO de un orden de magnitud de 10^{-4} sí se puede obtener, sólo que este tipo de películas se componen generalmente de granos con cristalitas

muy pequeños los cuales a su vez generan muchas fronteras de grano que se comportan como barreras contra los electrones que se mueven dentro de la película delgada afectando de esta manera su resistividad debido a una disminución de la conductividad [81]. Concluyendo podemos decir que con 25 segundos de tiempo de depósito de una muestra metálica de In-Sn la cual es oxidada a 500°C por una hora y se le aplica TT reductor en H₂+N₂ a 500°C por dos horas, se puede llegar a obtener una película de ITO con una resistividad de un orden de $\approx 10^{-4}$ Ω-cm.

Tabla 4.7 Valores de resistividad, en Ω-cm, para las muestras de ITO de las series 1 y 2 con y sin TT en atmósfera reductora de H₂+N₂.

Muestra de ITO	Serie 1	Serie 2	Serie 1 reducida	Serie 2 reducida
20 seg	6.2×10^{-2}	3.9×10^{-3}	0.31	1.61×10^{-3}
25 seg	7.5×10^{-3}	9.96×10^{-3}	1.4×10^{-3}	1.41×10^{-3}
30 seg	4.5×10^{-3}	4.04×10^{-3}	1.77×10^{-3}	1.4×10^{-3}

4.2.5 Películas de SnO₂ Obtenidas por el Proceso de Erosión Catódica Reactiva.

Otra forma de obtener películas delgadas de óxidos conductores transparentes es por medio de la técnica de erosión catódica reactiva. En esta técnica, los óxidos metálicos son obtenidos de forma directa por erosión del blanco metálico en presencia del gas O₂ dentro de la cámara de vacío. De esta forma se crecieron primeramente películas de SnO₂ con tiempos de depósito de 1.5 y 3 minutos. Se trataron de obtener películas de SnO₂ con buenas propiedades ópticas y eléctricas utilizando cuatro diferentes condiciones de flujo de gases Ar y O₂ a temperatura ambiente. Dichas condiciones son presentadas en la Tabla 3.2 de la página 35, y se etiquetaron como C1 (2.4 sccm de O₂), C2 (2.55 sccm de O₂), C3 (2.625 sccm de O₂) y C4 (2.7 sccm de O₂). La forma en que se escogieron los flujos de los gases fue basándose en la cantidad de gas O₂ que se quiso utilizar, escogiendo primeramente un flujo de 2.4 sccm y en segundo lugar de 2.7 sccm. Los flujos del gas Ar fueron de acuerdo al requerimiento necesario para formar un plasma uniforme junto con el O₂ agregado a la cámara de vacío. Los flujos intermedios fueron tomados de acuerdo a los espectros de transmitancia obtenidos, ya que para la muestra con 2.4 sccm el espectro presentó una disminución considerable en su porcentaje de transmitancia en el intervalo de 300 a 500 nm de longitud de onda en los dos tiempos de depósito, mientras que con 2.7 sccm de O₂ la película mostró un espectro de transmitancia con un porcentaje de aproximadamente 80% en todo el espectro visible. Por lo cual los flujos intermedios

se tomaron, primero, entre estas dos condiciones, y luego entre las condiciones 2 y 4. Para las muestras C1 en los dos tiempos de depósito se obtuvieron películas transparentes pero con color amarillo para la crecida por 1.5 minutos y con color dorado para la muestra con 3 minutos de tiempo; de igual forma la muestra C2 con 1.5 minutos de tiempo también resultó transparente con coloración amarillo pálido; el resto de las películas en los dos tiempos de depósito resultaron transparentes sin ninguna coloración.

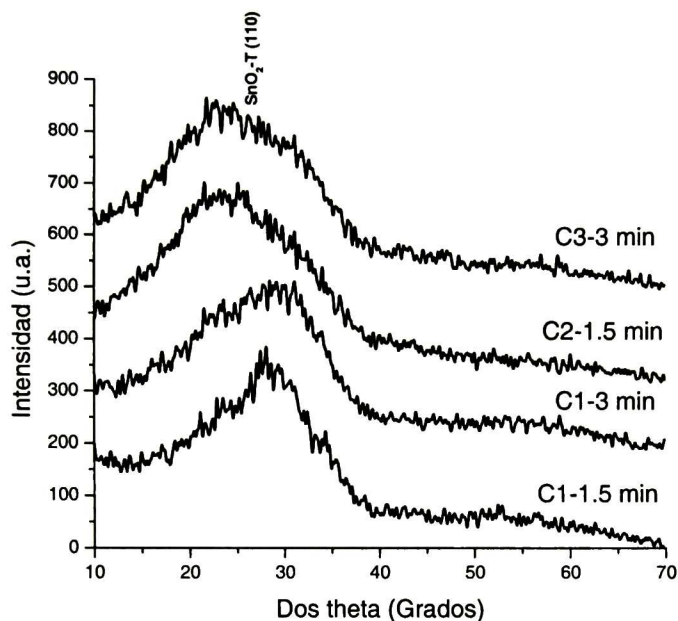


Figura 4.46 Difractogramas de películas de SnO₂ obtenidas por el proceso de erosión catódica reactiva con variación en el flujo del gas O₂ y tiempo de depósito.

Los difractogramas obtenidos de las películas en los dos tiempos de depósito, a las cuatro condiciones diferentes de flujos de gases, nos muestran que dichas películas resultaron amorfas con la técnica de depósito utilizada. Parte de estos difractogramas pueden ser vistos en la Figura 4.46. Como ya se mencionó antes en el estudio de SnO₂ correspondiente al depósito de Sn metálico y su oxidación posterior, es muy común la obtención de películas amorfas de SnO₂. Se necesita la aplicación de temperatura al sustrato para poder obtenerlas cristalinas. En la referencia [69] se reporta que es necesario como mínimo una temperatura de 350°C (a 300°C resultan todavía amorfas) para obtener películas policristalinas de SnO₂-T. El equipo de erosión catódica con el que se cuenta no llega a alcanzar esta temperatura. Sin embargo, la estructura amorfa podría originar una

baja dispersión óptica relativamente, lo cual sería una ventaja si estas películas se aplicaran como películas ópticas [82].

En la Figura 4.47 se presentan los espectros de reflectancia y transmitancia para las películas de SnO₂ crecidas por 1.5 minutos por medio de la técnica de erosión catódica reactiva, mientras que en la Figura 4.48 los respectivos para las películas crecidas por 3 minutos. Como ya se mencionó anteriormente, la muestra C1 presenta una transmitancia baja en los espectros de las dos figuras entre 300 y 500 nm de longitud de onda. Esto nos da información del espesor de las películas, ya que se podrá observar en los espectros respectivos de reflectancia y transmitancia un mayor número de oscilaciones de interferencia, las cuales son vistas con mayor claridad en la región de transparencia, en comparación del resto de las películas cuyos grosores resultaron más delgados. Esto es corroborado por la medición de los espesores, los cuales son presentados en la Tabla 4.8 y cuyos valores fueron obtenidos por medio del uso de un perfilómetro. También hay que considerar en los porcentajes de transmitancia el color amarillo obtenido de estas películas aún cuando se obtuvieron transparentes.

Tabla 4.8 Espesores de las películas de SnO₂ obtenidas por erosión catódica reactiva a temperatura ambiente.

Muestra	Grosor (nm)	Grosor (nm)
	Tiempo = 1.5 min	Tiempo = 3 min
C1	278.5	194
C2	141.6	68.3
C3	55.2	102.3
C4	64.7	71.9

Se calculó la resistividad para las muestras C1 en los dos tiempos de depósito por medio del método descrito en la sección 3.2.5, resultando para la película crecida por 1.5 minutos de 231.9 Ω-cm y para la película con 3 minutos de tiempo de 0.53 Ω-cm. Para el resto de las películas no fue posible realizar el cálculo porque el multímetro utilizado para obtener la resistencia entre los contactos de plata no alcanzó a medir dicho valor.

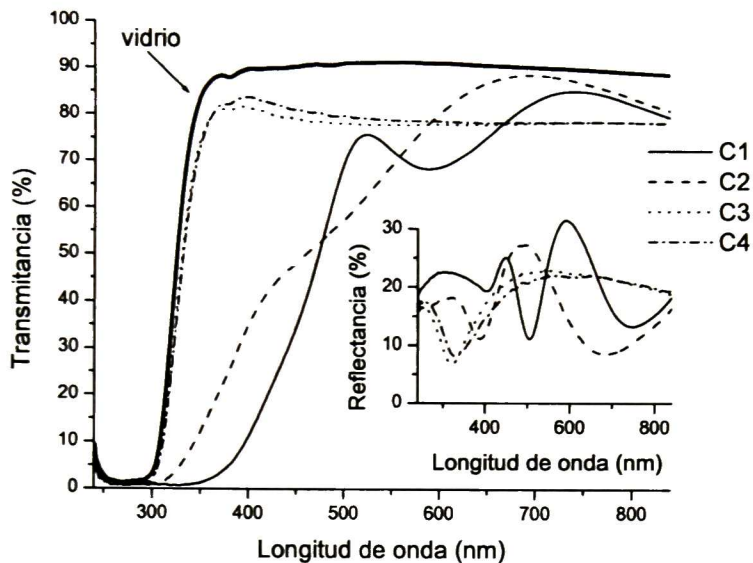


Figura 4.47 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de SnO₂ obtenidas por erosión catódica reactiva, durante 1.5 minutos, bajo las condiciones de la Tabla 3.2 de la página 35. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.

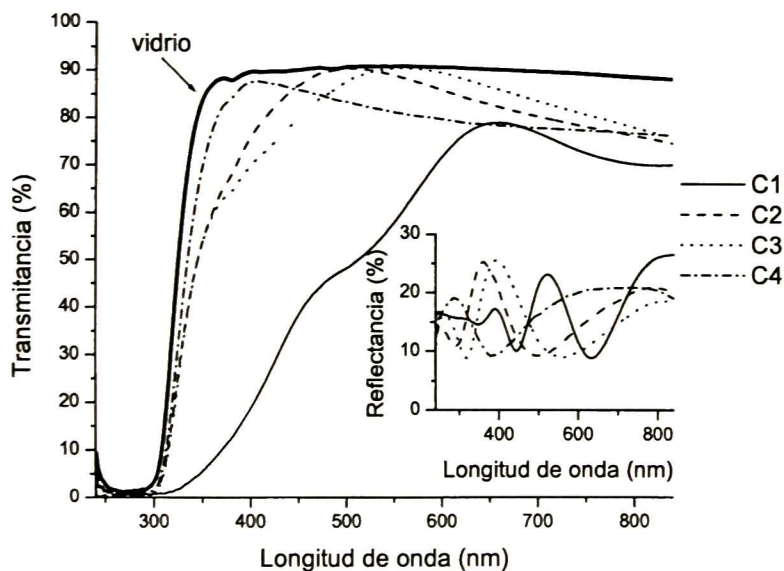


Figura 4.48 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de SnO₂ obtenidas por erosión catódica reactiva, durante 3 minutos, bajo las condiciones de la Tabla 3.2 de la página 35. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.

4.2.6 Películas de ITO Obtenidas por el Proceso de Erosión Catódica Reactiva.

Para llevar a cabo estos crecimientos se utilizaron las condiciones de flujo de gases Ar y O₂ usadas para el depósito de las películas de SnO₂ por el mismo proceso de la sección anterior, sólo que para este caso se omitió la C1 con 2.4 sccm de flujo de gas O₂ por los resultados observados previamente. En su lugar se optó por una nueva condición, la C5, con 2.8 sccm de flujo de gas O₂. Los detalles pueden ser vistos en la Tabla 3.3 de la página 35. Se crecieron dos series de películas con las mismas condiciones de flujo de gases, una con 2 minutos de depósito y la otra con 3 minutos. En ambos casos las películas resultaron amorfas con la técnica de síntesis empleada, esto de acuerdo con los patrones de DRX obtenidos. Sin embargo, se obtuvo un porcentaje de transmitancia alto en estas muestras, como se verá más adelante. Un difractograma es presentado como muestra en la Figura 4.49 para la película de ITO crecida mediante la C2, con 2.55 sccm de flujo de gas O₂ y un tiempo de 2 minutos de depósito.

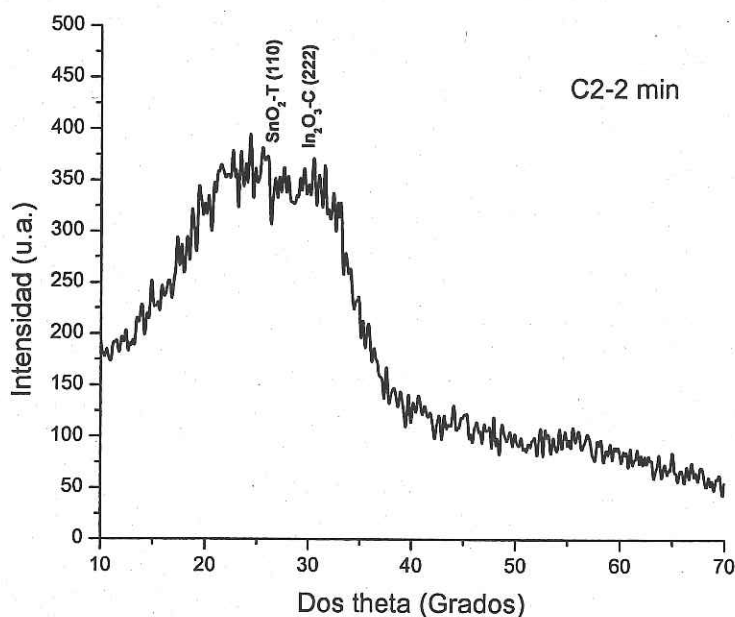


Figura 4.49 Patrón de DRX para la muestra de ITO crecida por 2 minutos por la técnica de erosión catódica reactiva mediante la condición 2 de la Tabla 3.3 de la página 35.

Esta característica de las películas de ITO con estructura amorfa, que su ele ser común al depositarlas a temperatura ambiente (TA), ya ha sido reportada anteriormente en [75], donde se comparan películas de ITO obtenidas por erosión catódica reactiva a TA con y sin aplicación de temperatura al sustrato de 300°C. De igual manera en la referencia [83] se reporta la obtención de

películas de ITO con estructura amorfa a TA por medio de la técnica *pulsed laser deposition*, aunque mediante esta técnica ya ha sido visto que se pueden obtener películas de ITO con estructura cristalina a TA. Se ha publicado que un incremento en la deficiencia de oxígeno origina una pérdida de cristalinidad en las películas, y que para obtener esta cristalinidad sin TT se requiere de una alta presión parcial del gas [84]. En la referencia [32] se menciona que para presiones parciales de O₂ menores que 1.2×10^{-3} Torr, la oxidación de la muestra no es posible porque todos los átomos de oxígeno son utilizados en la oxidación de los iones metálicos erosionados, los cuales son parcialmente oxidados durante su transporte al sustrato. De esta manera las películas depositadas no son estequiométricas. Quizás en nuestro trabajo se está dando una situación parecida de acuerdo con los difractogramas con estructura amorfa del material obtenido.

Los espectros de reflectancia y transmitancia se muestran en la Figura 4.50 para la serie de películas crecidas por 2 minutos mientras que en la Figura 4.51 los correspondientes para la serie de muestras con 3 minutos de tiempo en las cuatro condiciones de flujo de gases Ar y O₂ estipuladas. Con respecto a la transmitancia tenemos que todas las muestras, excepto la muestra C4 con 2 minutos de 300 a 450 nm que resultó con una ligera coloración amarilla, son totalmente transparentes en todo el espectro visible con valores entre 87% para la muestra con C5 con 2 minutos y 77% para la muestra C2 con 3 minutos. Algo interesante es que los dos espectros de transmitancia para la muestra C5 resultaron con los porcentajes más altos. Sin embargo, de acuerdo con las oscilaciones de interferencia obtenidos en los espectros se puede ver que las muestras C4 con 2 minutos y C2, C3 y C4 con 3 minutos son las que tienen mayor espesor, y entre estas cuatro películas la muestra C4 con 2 minutos es la más gruesa de todas. Con el perfilómetro fue posible obtener su espesor, el cual resultó de 87.2 nm. Para el resto de las películas fue complicado obtenerlos por su delgadez, sólo fue posible para C2 con 2 minutos el cual fue de 38 nm, mientras que para C2 con 3 minutos fue de 43.4 nm. Asimismo, se calculó la resistividad de la película C4 con 2 minutos a partir del método descrito en la sección 3.2.5 resultando de 0.63 Ω-cm, mientras que para las otras dos muestras de las cuales se obtuvo el espesor no fue posible realizar el cálculo debido a que el multímetro utilizado no alcanzó a medir la resistencia entre los contactos de plata.

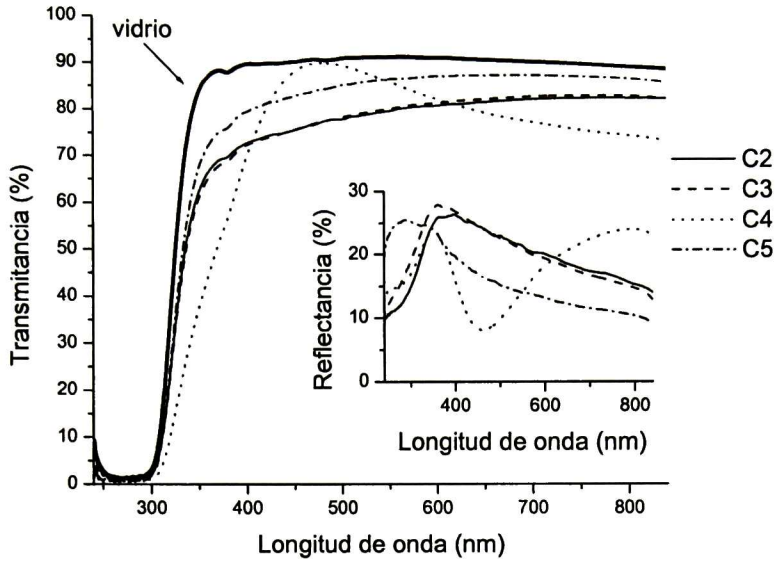


Figura 4.50 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO obtenidas por erosión catódica reactiva, durante 2 minutos, bajo las condiciones de la Tabla 3.3 de la página 35. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.

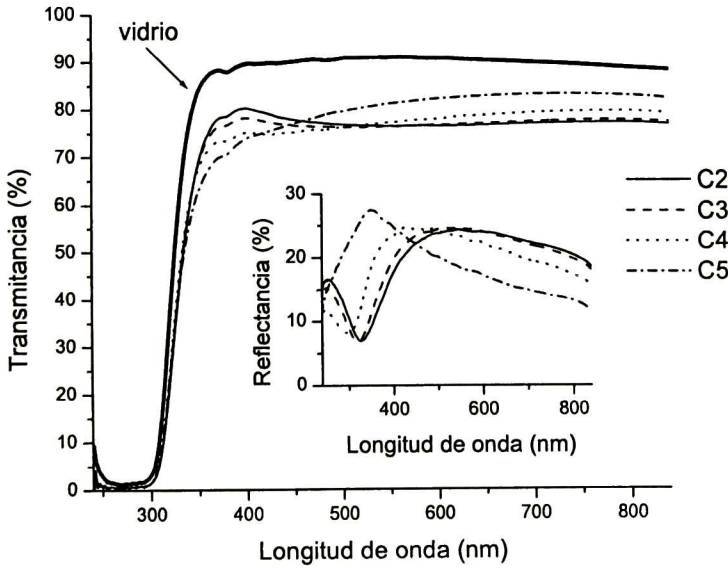


Figura 4.51 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO obtenidas por erosión catódica reactiva, durante 3 minutos, bajo las condiciones de la Tabla 3.3 de la página 35. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.

4.2.7 Películas de ITO Obtenidas por el Proceso de Erosión Catódica Reactiva con Temperatura de Substrato de 300°C.

En esta parte del trabajo se decidió crecer películas de ITO con aplicación de temperatura en el sustrato al momento del depósito. Se escogió la temperatura de 300°C debido a que es la temperatura máxima que puede alcanzar el equipo de erosión catódica, aún cuando se ha reportado que la mayoría de las técnicas utilizadas para el crecimiento de películas de ITO altamente transparentes y conductoras requieren de temperaturas de sustrato altas (>350°C) [32]. Lo que se varió en estos depósitos fue el flujo del gas O₂ incorporado a la cámara de vacío al momento de la erosión. Tales flujos fueron de 3, 4, 5, 6 y 7 sccm de gas O₂. El flujo del gas Ar se mantuvo constante a 20 sccm y el tiempo de depósito fue de 2 minutos en todas las muestras. Se obtuvieron películas transparentes, y en el caso de las muestras con 3 y 4 sccm de O₂, éstas presentaron una ligera tonalidad amarilla, mientras que las muestras con 5, 6 y 7 sccm presentaron una tonalidad blanquecina, sin llegar ninguna muestra a ser opaca.

En la Figura 4.52 se presentan los patrones de DRX para las muestras obtenidas con 3 a 7 sccm de O₂ en forma ascendente. Se alcanza a apreciar que los difractogramas de las películas con 3 y 4 sccm de O₂ llegaron a detectar 12 picos, los cuales son característicos del In₂O₃-C [60].

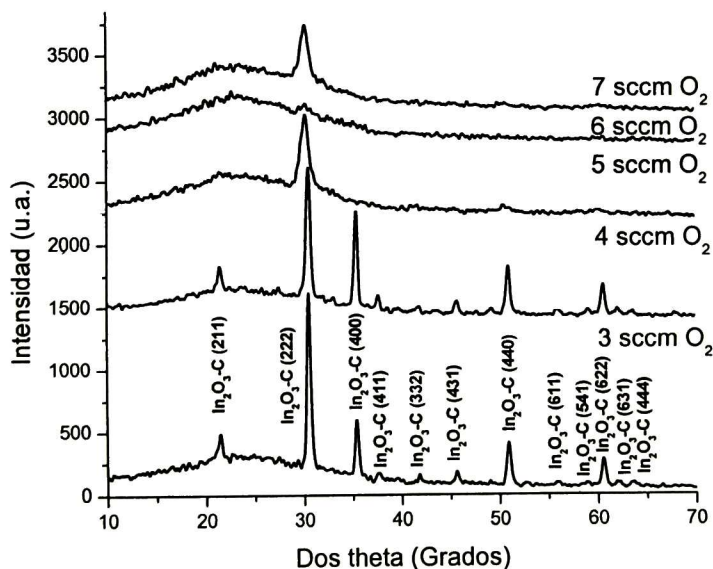


Figura 4.52 Patrones de DRX para las películas de ITO crecidas por el proceso de erosión catódica reactiva con temperatura de sustrato de 300°C, 2 minutos de tiempo y el flujo del gas O₂ indicado en los difractogramas. Flujo del gas Ar = 20 sccm.

Las posiciones de los picos mencionados se localizan en 21.44, 30.5, 35.4, 37.7, 41.74, 45.7, 50.84, 55.91, 58.83, 60.63, 62.1 y 63.5 grados de dos theta, y corresponden a los planos (211), (222), (400), (411), (332), (431), (440), (611), (541), (622), (631) y (444), respectivamente, presentando el segundo pico la mayor intensidad. Con respecto a las muestras crecidas con 5, 6 y 7 sccm de O₂, sus difractogramas alcanzaron a detectar sólo el pico correspondiente al plano (222) del In₂O₃-C localizado en 30.5 grados de dos theta. De hecho, la muestra con 6 sccm de O₂ resultó casi amorfa.

Los difractogramas obtenidos de las muestras de ITO crecidas por la presente técnica con variación en el flujo del gas O₂ y con aplicación de temperatura de 300°C al sustrato nos indican que: por un lado, la temperatura aplicada al sustrato fue suficiente para obtener películas policristalinas y gruesas. El grosor de la película de ITO con 3 sccm de O₂ fue de 113.9 nm obtenido a partir del equipo de reflexión y transmisión (para la película con 4 sccm no fue posible realizar un buen ajuste a las mediciones experimentales de reflexión y transmisión debido a la baja reflectancia); y por otro lado, que flujos más rápidos de O₂ a un mismo tiempo de depósito propician películas más delgadas y con tendencia a amorfizarse, sobre todo si el porcentaje atómico de Sn es elevado en la película, como se puede ver en la Tabla 4.9 de porcentajes atómicos de In y Sn en las películas de ITO así obtenidas. Se considera un 60% de O en todas las muestras. Quizás, además del flujo aplicado de O₂ de 6 sccm, la cantidad presente de Sn propició que dicha muestra resultara amorfa.

Tabla 4.9 Porcentaje atómico de In y Sn de las películas de ITO crecidas por erosión catódica reactiva a 300°C.

Muestra de ITO	% atómico de In	% atómico de Sn
3 sccm de O ₂	35.59	4.42
4 sccm de O ₂	36.77	3.26
5 sccm de O ₂	31.6	8.44
6 sccm de O ₂	23.7	16.32
7 sccm de O ₂	35.8	4.21

Los espectros de reflectancia y transmitancia son presentados en la Figura 4.53 para las películas de ITO obtenidas con las condiciones señaladas. Como se puede notar, todas las películas presentaron una alta transmitancia en todo el espectro visible, la cual fue de 80-85%. Se puede observar que la muestra con 3 sccm de gas O₂ es la más gruesa de las cinco películas, debido al mayor número de oscilaciones de interferencia presenciados en el espectro de reflectancia.

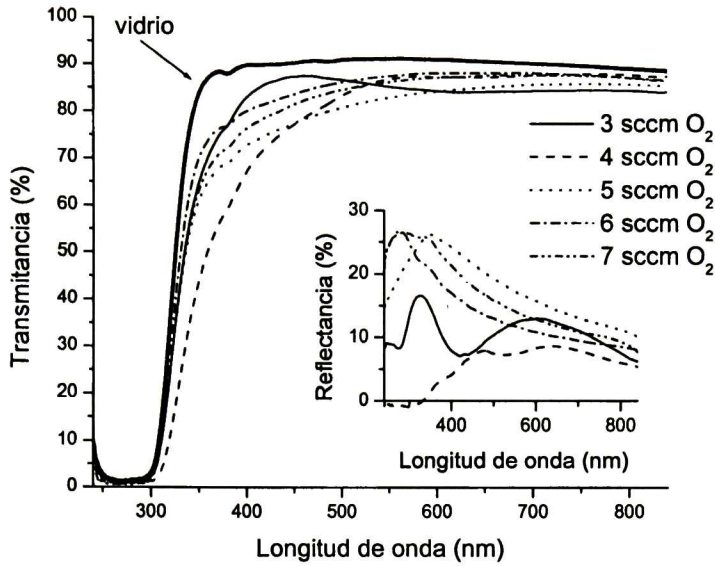


Figura 4.53 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO crecidas por el proceso de erosión catódica reactiva con temperatura de sustrato de 300°C, 2 minutos de tiempo y el flujo del gas O₂ indicado en los espectros. Flujo del gas Ar = 20 sccm. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.

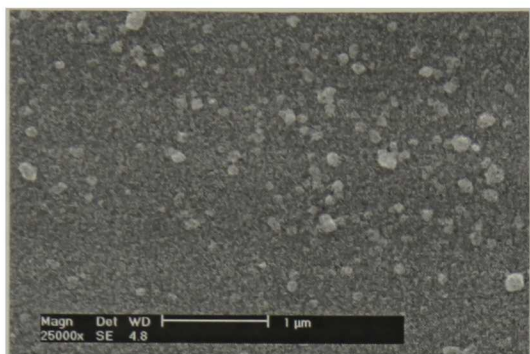
Se pudieron realizar ajustes a los espectros de reflectancia y transmitancia de las películas de ITO con 3, 5 y 7 sccm de flujo de gas O₂, y con los mismos se obtuvieron los espesores respectivos, los cuales se presentan en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10 Espesores de las películas de ITO crecidas por erosión catódica reactiva a 300°C.

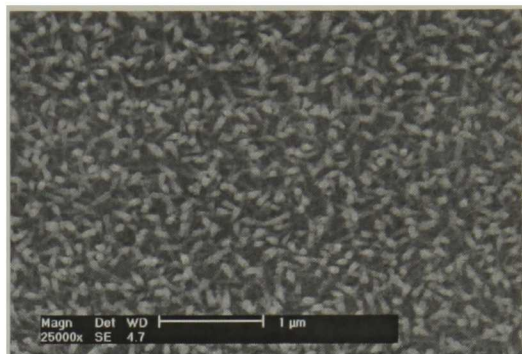
Flujo de Gas O ₂ (sccm)	Grosor (nm)
3	113.9
5	40.5
7	30.2

Todas las películas presentaron un borde de absorción bien marcado en 300 nm de longitud de onda el cual corresponde al sustrato de vidrio, excepto la muestra con 4 sccm de O₂. Esta película resultó con una ligera disminución en el porcentaje de transmitancia entre 300 y 500 nm, además de que la reflectancia respectiva resultó muy baja, lo cual nos indica presencia de rugosidad

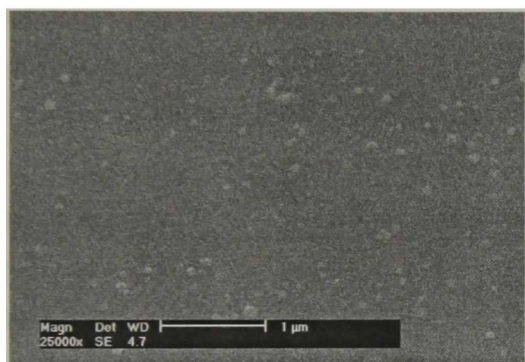
en esta muestra. Esto lo podemos corroborar con las imágenes obtenidas por MEB con una amplitud de 25000x, las cuales se presentan a continuación.



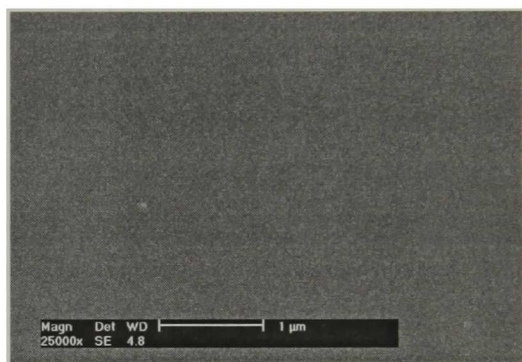
(a) 3 sccm.



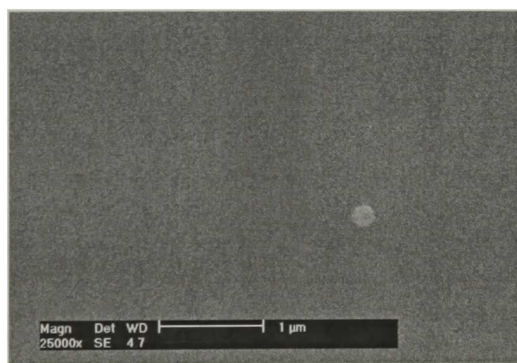
(b) 4 sccm.



(c) 5 sccm.



(d) 6 sccm.



(e) 7 sccm.

Figura 4.54 Imágenes bidimensionales obtenidas por MEB para las películas de ITO logradas por el proceso de erosión catódica reactiva con temperatura de sustrato de 300°C, 2 minutos de tiempo y flujo de gas O₂ de: a) 3 sccm, b) 4 sccm, c) 5 sccm, d) 6 sccm, y e) 7 sccm.

En el (a), correspondiente a la película con 3 sccm de flujo de O_2 , se visualizan unos granos blanquecinos más grandes sobre la superficie de la muestra. Un poco parecido a las películas obtenidas por oxidación de In-Sn, sólo que en este caso no se aplicó TT posterior a las muestras. De ahí que no se presenten los montículos vistos en las imágenes de la Figura 4.36 relacionados a un transporte de material de las películas de ITO a la superficie por medio de difusión por las fronteras de grano. En el (b) que corresponde a la película con 4 sccm de O_2 se puede observar la presencia uniforme de unos cristales alargados, hecho que no se visualiza en las demás imágenes. Este tipo de cristales presentes en la muestra es los que está originando el espectro de reflectancia respectivo. En el resto de las imágenes se aprecia una superficie más uniforme de agregados, y estos agregados, en comparación de los obtenidos a partir de la oxidación de los metales In-Sn, son mucho más pequeños, casi imperceptibles. De hecho, en (d) y (e) las superficies se observan lisas, esto debido a la estructura amorfa que presentaron.

Además del tiempo de 2 minutos con que se depositaron las películas de ITO, también se depositaron con 3 y 5 minutos de tiempo para examinar qué podría resultar en las muestras a mayor tiempo de depósito. Para esto se utilizó únicamente el flujo de gas O_2 que mejores resultados dio en las películas, el flujo de 3 sccm. Las películas así obtenidas presentaron los patrones de DRX mostrados en la Figura 4.55.

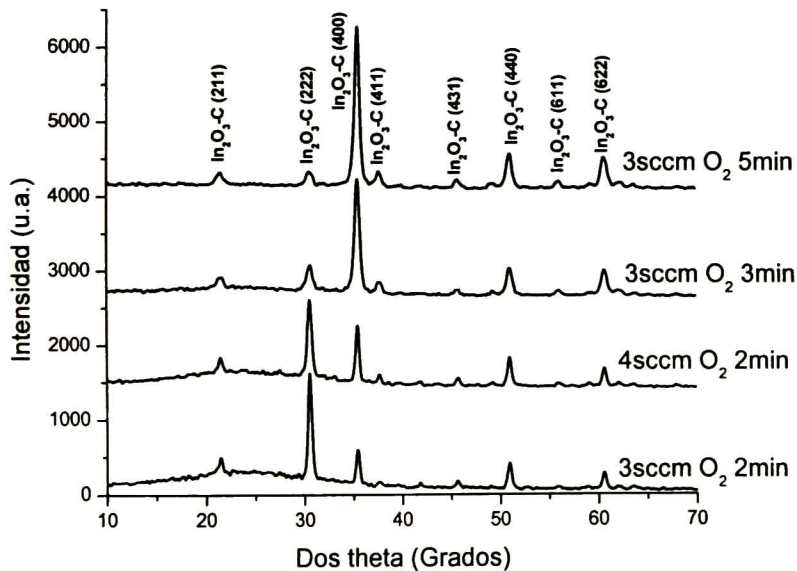


Figura 4.55 Patrones de DRX para las películas de ITO crecidas por el proceso de erosión catódica reactiva con temperatura de sustrato de $300^{\circ}C$. Tiempo de depósito y flujo del gas O_2 indicado en los espectros. Flujo del gas Ar = 20 sccm.

En esta figura se presentan además los difractogramas para las películas con 2 minutos de tiempo de depósito, tanto de 3 como de 4 sccm de flujo de gas O_2 . Los difractogramas de las películas con 3 y 5 sccm de O_2 presentaron picos característicos del In_2O_3 -C, pero a diferencia de las películas con 2 minutos de tiempo, nos damos cuenta de que cambia su orientación preferencial del plano (222) al plano (400). Esta característica ya ha sido vista en la referencia [85], donde se estudia el cambio en la estructura cristalina de películas de CdTe de cúbica a hexagonal por incorporación gradual de oxígeno. Algo semejante pudiera estar pasando en nuestro trabajo, donde la cantidad de oxígeno agregado a las películas, de acuerdo al tiempo de depósito, produce el cambio en la orientación preferencial de las mismas. Pudiera ser que el oxígeno incorporado a la red cristalina de las películas ocasione esfuerzos, y estos a su vez el cambio en la orientación preferencial al buscar una relajación.

Los espectros de reflectancia y transmitancia, correspondientes a las mismas muestras de la Figura 4.55, son presentados en la Figura 4.56 y por comparación con las películas con 2 minutos de tiempo podemos ver que su transmitancia es más baja, sobre todo de la película con 5 minutos de tiempo donde dicho valor llega hasta 27% a la longitud de onda de 400 nm, mientras que para 800 nm es de 82%. La reflectancia en ambos casos es muy baja, por lo cual las películas resultaron rugosas. Esto puede corroborarse con las imágenes obtenidas por MEB y que son presentadas en la Figura 4.57. Las imágenes fueron tomadas con una amplitud de 12000x. En ambas figuras se puede apreciar la presencia de cristales en forma piramidal, lo cual tiene que ver con el cambio en la orientación preferencial, y que además es lo que provoca la disminución en el porcentaje de los espectros de reflectancia de la Figura 4.56. La imagen vista de la superficie de las películas tiene un comportamiento parecido a una presentada en la referencia [73], donde se crecieron películas de ITO por la técnica de erosión catódica reactiva RF magnetron a temperatura ambiente y por vista de corte transversal de la película se muestra una estructura columnar sin evidencia de vacíos.

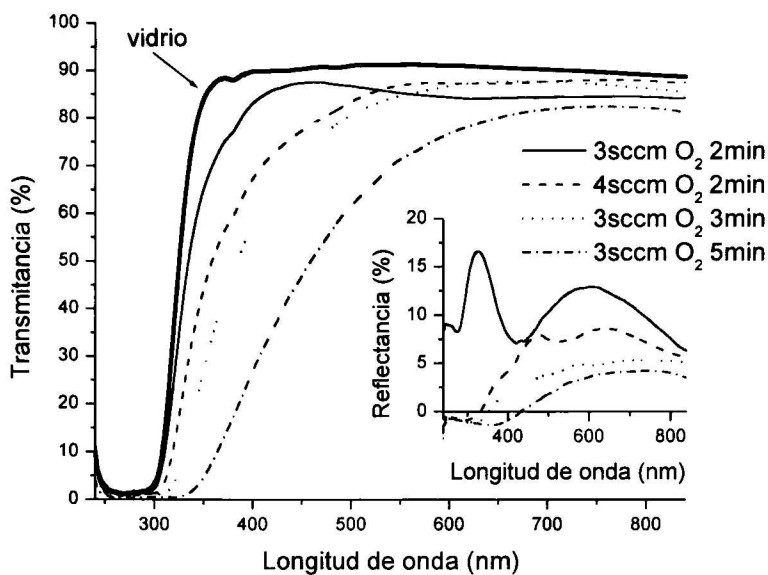
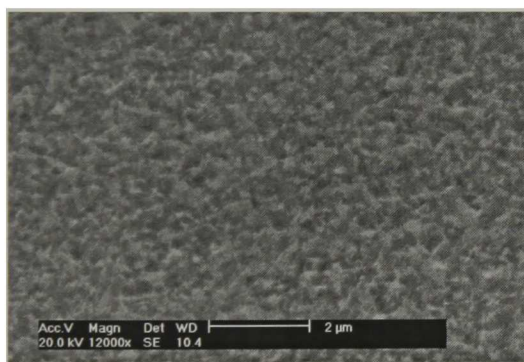
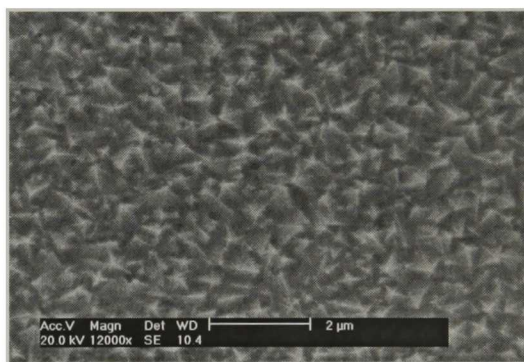


Figura 4.56 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO crecidas por el proceso de erosión catódica reactiva con temperatura de sustrato de 300°C. Tiempo de depósito y flujo del gas O₂ indicado en los espectros. Flujo del gas Ar = 20 sccm. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.



(a) 3 minutos.



(b) 5 minutos.

Figura 4.57 Imágenes bidimensionales obtenidas por MEB para las películas de ITO con 3 sccm de flujo de gas O₂ y con tiempos de depósito de: a) 3 minutos, y b) 5 minutos.

Cabe aclarar que también se intentó el depósito de películas de ITO con estas condiciones pero aplicando un flujo de gas O₂ de 2 sccm y resultó que el oxígeno no fue suficiente para oxidar todo el metal, ya que la muestra no fue totalmente transparente y por DRX se analizó que la película estaba compuesta tanto por el óxido como por In metálico.

Finalmente, se calculó la resistencia de hoja a las películas así obtenidas cuyos valores se presentan en la Figura 4.58 en función del flujo de gas O_2 aplicado. Igualmente se presenta la resistencia de hoja para las películas crecidas por 3 y 5 minutos de tiempo. Se puede ver que la resistencia de hoja de la serie de películas con 2 minutos de tiempo de depósito tiende a aumentar conforme incrementamos el flujo de gas O_2 desde 3 hasta 7 sccm. Esto puede ser debido a la estructura cristalina que presentan las muestras con 5, 6 y 7 sccm de O_2 en comparación con las de 3 y 4 sccm donde estas películas presentan mayor intensidad del pico correspondiente al plano (222) del In_2O_3-C relacionado con un mayor espesor de las películas, mientras que las de 5, 6 y 7 sccm presentan una intensidad menor del mismo pico. A mayor espesor habrá mayor conductividad de portadores libres en la estructura cristalina de las películas. Una baja resistencia de hoja también es vista en las películas con 3 y 5 minutos de tiempo las cuales son más gruesas en comparación de la película con 2 minutos a la misma cantidad de flujo utilizado (3 sccm), esto de acuerdo con los patrones de DRX de la Figura 4.55.

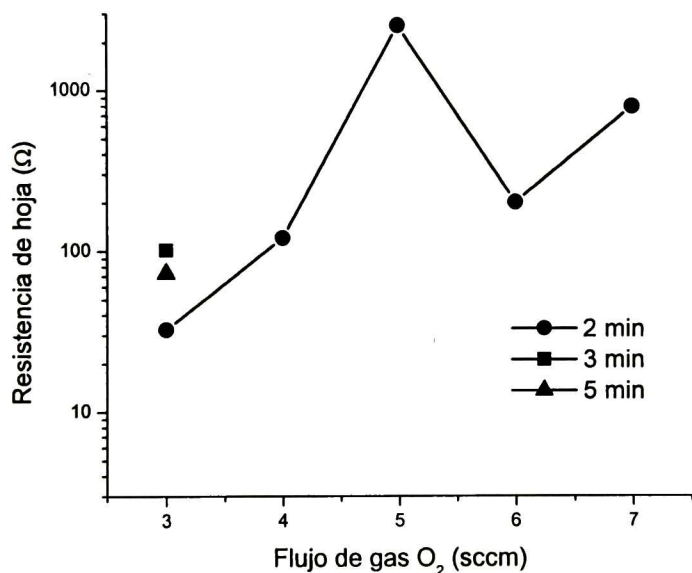


Figura 4.58 Valores de resistencia de hoja para las muestras de ITO crecidas por erosión catódica reactiva en función del flujo de gas O_2 , con tiempos de depósito de 2, 3 y 5 minutos.

Las resistividades para las películas con 3, 5 y 7 sccm de flujo de gas O_2 se presentan en la Tabla 4.11, en donde se aprecia una resistividad de 3.7×10^{-4} para la película con 3 sccm de flujo de gas. Este orden del valor de la resistividad ($\sim 2 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$) es el que se reporta como más bajo

alcanzado para el ITO [86]. Esta propiedad eléctrica se suma a las ya observadas tanto óptica como estructuralmente, lo que la hace una película de excelentes propiedades para su uso en celdas solares como electrodo negativo.

Tabla 4.11 Valores de resistividad para las muestras de ITO en función del flujo de gas O₂, con 2 minutos de tiempo de depósito.

Flujo de Gas O ₂ (sccm)	Resistividad (Ω-cm)
3	3.7×10^{-4}
5	1.05×10^{-2}
7	2.44×10^{-3}

Aparte se obtuvo la resistividad de la película con 3 sccm de O₂ por el método van der Pauw, la cual se presenta en la Figura 4.59. Las medidas de corriente y voltaje para el cálculo de la resistividad fueron adquiridas con temperatura fría de 297 a 15.8 °K, de acuerdo con la sección 3.2.5.1. Se puede observar que la resistividad a las diferentes temperaturas resultó con órdenes de magnitud de 10^{-4} Ω-cm. También se aprecian dos comportamientos en la resistividad en función de la temperatura: primero, se mantiene casi constante en el valor desde 15.8 hasta 138.3 °K, y después de esta temperatura su proceder es ascendente en forma lineal hasta la temperatura mayor que fue de 297 °K, indicándonos que la película de ITO caracterizada tiene comportamiento metálico. Estos resultados tienen comportamiento similar a los presentados en la referencia [87] donde se utiliza ITO comercial para su estudio.

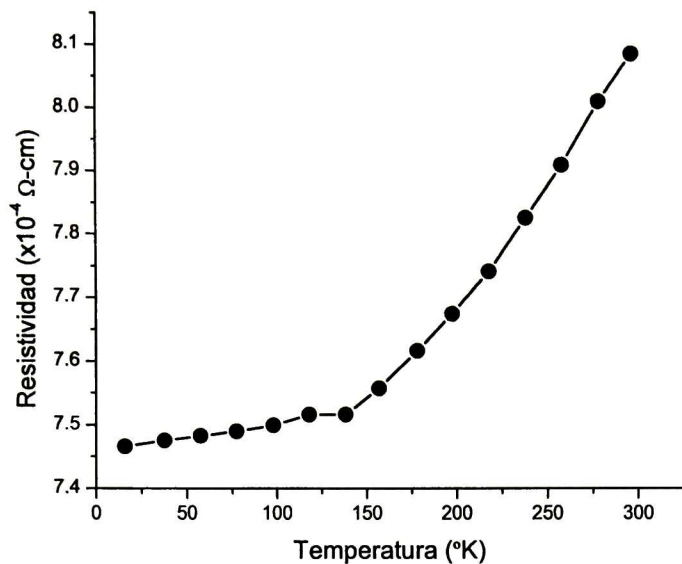


Figura 4.59 Valores de resistividad para la película de ITO crecida sobre vidrio y con 3 sccm de O_2 a $300^\circ C$ calculados por el método van der Pauw.

Con el equipo de reflexión y transmisión se pueden obtener las constantes ópticas n y k de los materiales, que para ejemplo de las películas de ITO se presentan en la Figura 4.60 las de la muestra con 3 sccm de O_2 , película que ha resultado con las mejores propiedades ópticas, eléctricas y estructurales en el presente estudio.

Por otro lado, también para la película de ITO con 3 sccm de flujo de gas O_2 se presenta en la Figura 4.61 el espectro de transmitancia en el intervalo espectral de 840 a 5000 nm de longitud de onda, y en el inserto el de reflectancia pero con intervalo de 840 a 25000 nm, intervalos que son correspondientes a los espectros NIR y MIR. Dichas mediciones fueron realizadas en el equipo *Bruker Optics-Equinox 55* con modo de operación de 5° de incidencia para la reflectancia e incidencia normal para la transmitancia y cuyos intervalos espectrales son de $12000 - 5300 \text{ cm}^{-1}$ para el NIR y de $7500 - 370 \text{ cm}^{-1}$ para el MIR.

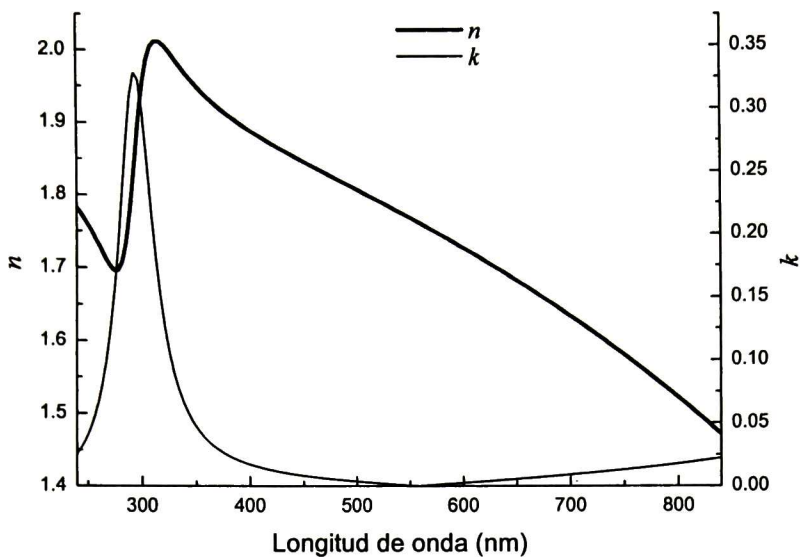


Figura 4.60 Constantes ópticas n y k para la película de ITO con flujo de gas O_2 de 3 sccm.

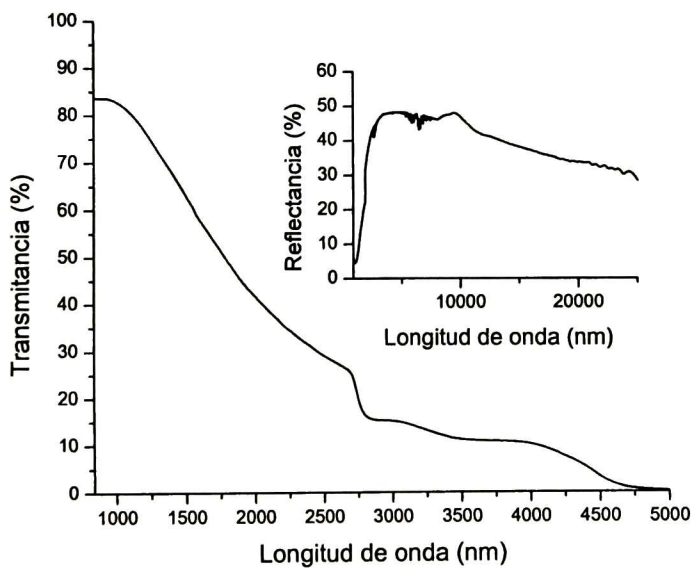


Figura 4.61 Espectros NIR y MIR de reflectancia y transmitancia para la película de ITO con 3 sccm de O_2 obtenida por el proceso de erosión catódica reactiva y con temperatura de sustrato de $300^\circ C$.

Con respecto a la transmitancia se puede apreciar que ésta disminuye desde 84% a prácticamente cero a partir de los 5000 nm de longitud de onda. Esto se debe a que el substrato de vidrio absorbe toda la radiación desde esta región del espectro infrarrojo. En el espectro de reflectancia se aprecia un aumento rápido a partir de 840 nm hasta un 47% de su valor en el intervalo de 3500 – 5000 nm, y desde esta longitud de onda comienza a disminuir hasta un 30% en 25000 nm. En la Figura 4.62 se presenta una ampliificación del espectro de reflectancia en el intervalo de 840 a 1800 nm con la finalidad de estimar la frecuencia de plasma de la película de ITO analizada, y de acuerdo con esto, dicho valor está localizado en la longitud de onda de ≈ 1004 nm. Este valor fue estimado de una manera cualitativa. Una onda se propagará si la longitud de onda en el espacio vacío es menor que la longitud de onda de plasma; de lo contrario la onda se reflejará.

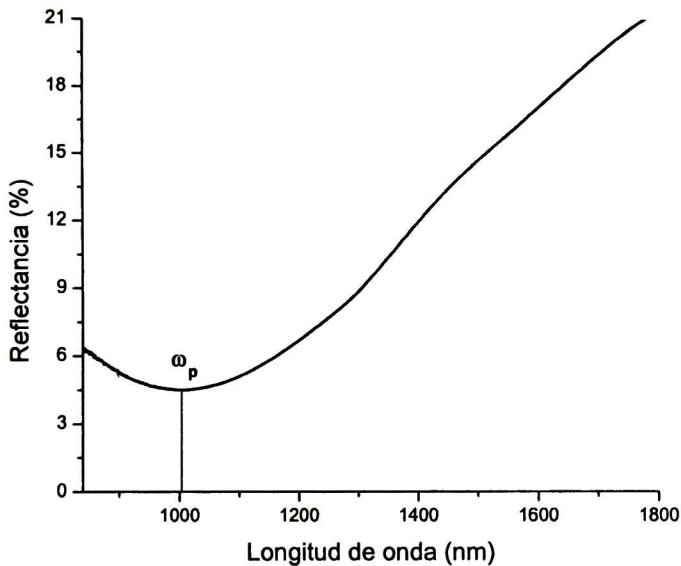


Figura 4.62 Amplificación del espectro NIR de reflectancia para la película de ITO con 3 sccm de O₂ en el intervalo de 840 a 1800 nm. En ella se puede observar la frecuencia de plasma (ω_p) de la película señalada por la línea vertical.

Asimismo se calculó la concentración de portadores libres N en la película a partir de la ecuación 4.3:

$$N = \frac{\omega_p^2 \epsilon_0 m}{e^2} \tag{4.3}$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma, ϵ_0 la constante de permitividad en el vacío, m la masa en reposo del electrón y e la carga elemental. De esta manera N resultó de 1.11×10^{21} electrones/cm³.

Para obtener este valor se requirió de calcular la frecuencia de plasma en seg^{-1} a partir de la ecuación 4.4 con el valor de longitud de onda de plasma obtenido cualitativamente en la figura anterior de 1004 nm.

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \quad (4.4)$$

Así tenemos que la ω_p de la muestra de ITO analizada tiene un valor estimado de $1.877 \times 10^{15} \text{ seg}^{-1}$.

4.2.8 Depósito de Película de ITO con 3 sccm de Flujo de Gas O₂.

Como una segunda parte del estudio de la sección anterior se intentó realizar una duplicación de la película con 3 sccm de flujo de gas O₂ con los mismos parámetros antes mencionados. Finalmente se lograron depositar películas de ITO con flujos de gases Ar y O₂ de 25 y 3 sccm respectivamente, 300°C de temperatura del sustrato y con 2 minutos de tiempo sobre vidrio y cuarzo a la vez. Se pudieron obtener varias muestras, pero aquí se presentan sólo cuatro, las cuales se etiquetaron como m12, m14, m16 y m19. Su única diferencia fue la cantidad de Sn agregado al blanco de indio antes de los depósitos, el cual fue pesado previamente en una balanza analítica. Así tenemos que el peso del Sn disminuye desde m12 hasta m19 como se puede observar en la Tabla 4.12. También se presentan los porcentajes atómicos de In y Sn de las películas ya depositadas sobre los dos tipos de sustrato.

Tabla 4.12 Porcentaje atómico de In y Sn y peso en gramos del estaño de las películas de ITO crecidas por erosión catódica reactiva a 300°C sobre sustratos de vidrio y cuarzo.

Muestra de ITO	% atómico de In vidrio/cuarzo	% atómico de Sn vidrio/cuarzo	Peso de Sn (grs)
m12	22.4/21.86	17.58/18.14	0.8986
m14	21.18/21.85	18.81/18.15	0.7466
m16	28.43/27.49	11.56/12.51	0.6097
m19	24.48/27.06	15.52/12.94	0.498

Se trató de acercarlo lo más posible a los porcentajes atómicos del ITO de la muestra ejemplo (3 sccm de O₂, ver Tabla 4.9) los cuales resultaron de 35.59% para el In y de 4.42% para el Sn respectivamente. Pero considerando que cada depósito lleva bastante tiempo, desde la preparación del blanco hasta hacer vacío en la cámara y esperar a que enfriara la muestra, tomaba alrededor de 3-4 horas por muestra. Por lo tanto no fue posible llegar a acercarnos a los porcentajes señalados ya

que se requería el equipo de erosión catódica. Sin embargo, se sabe que un incremento en la cantidad de Sn en la película de In_2O_3 acarrea consecuencias favorables: la reflexión infrarroja se eleva mientras la transmisión luminosa se mantiene igual, lo cual es algo deseado para una aplicación como ventana, además de que la energía E_g se recorre hacia la región ultravioleta [86].

En la Figura 4.63 se presentan los espectros de reflectancia y transmitancia para las muestras m12, m14 y m16 de ITO crecidas sobre vidrio. Se aprecia en todas las muestras una alta transmitancia, entre 75 y 85%, con una reflectancia de 25-27%. Hay que recordar que las películas están depositadas sobre vidrio cuyo borde de absorción está alrededor de los 300 nm, y de acuerdo a la energía E_g del ITO, que es de 3.5 - 4.6 eV, no puede ser apreciada en esta región espectral. De ahí que las películas también hayan sido depositadas sobre cuarzo para poder presenciar su borde de absorción. Los espectros respectivos de las películas de ITO depositadas sobre cuarzo son presentados en la Figura 4.64.

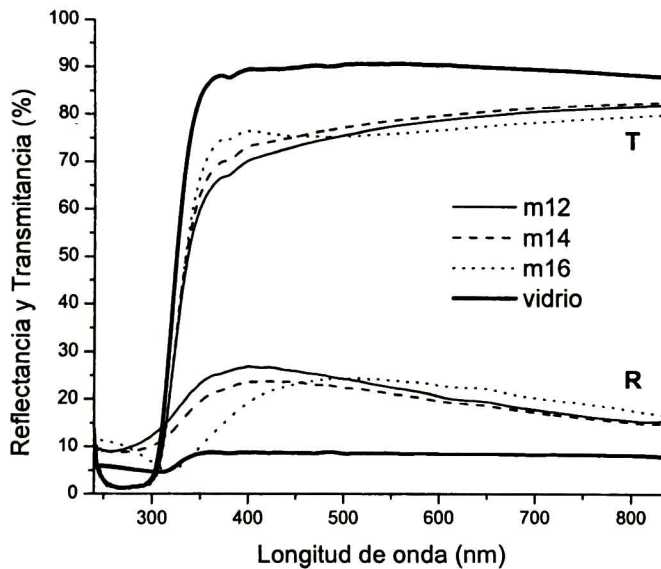


Figura 4.63 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO crecidas sobre vidrio por el proceso de erosión catódica reactiva y con temperatura de sustrato de 300°C. Se presentan también los espectros respectivos del sustrato de vidrio utilizado.

En estos espectros se puede observar que las muestras respectivas presentan valores alrededor del porcentaje de transmitancia mostrado en las películas depositadas sobre vidrio. Como se había mencionado antes, el borde de absorción del ITO no era posible observarlo en los espectros de transmitancia porque interfería con la absorción del sustrato de vidrio en esa región. Pero en este

caso donde se depositan las películas sobre cuarzo ya se pueden apreciar los bordes de absorción de las muestras. Dichos bordes se recorren hacia longitudes de onda del espectro ultravioleta, por lo cual la energía E_g de las películas de ITO es mayor a 4.1 eV.

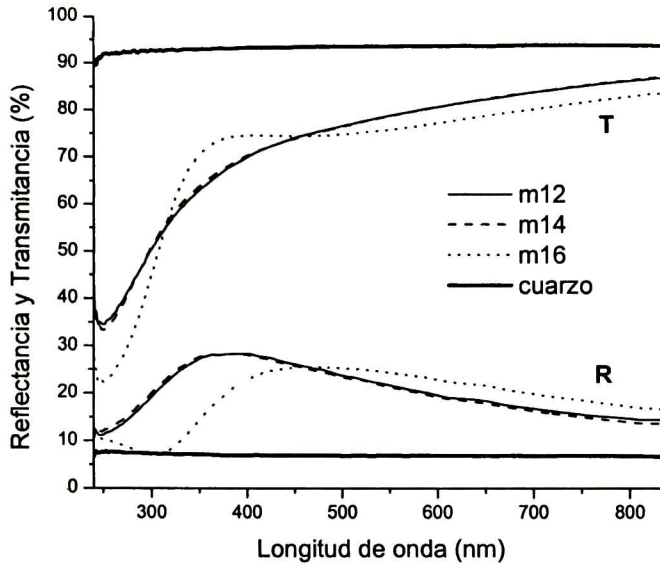


Figura 4.64 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO crecidas sobre cuarzo por el proceso de erosión catódica reactiva y con temperatura de sustrato de 300°C. Se presentan también los espectros respectivos del sustrato de cuarzo utilizado.

En la Figura 4.65 se presentan los valores de resistencia de hoja en función del peso del estaño para las dos series de películas de ITO crecidas por duplicación de muestra con 3 sccm de flujo de gas O_2 . Se aprecia una similitud en dichos valores en las muestras respectivas de vidrio y cuarzo, excepto por las muestras m19 (peso del Sn de 0.498 grs), donde los valores están distanciados. Probablemente la cantidad de estaño ya no fue suficiente para dopar al In_2O_3 , o al menos no para aumentar la cantidad de portadores libres presentes en la estructura cristalina. Las resistividades correspondientes son presentadas en la Tabla 4.13. Dichos resultados no llegaron a ser del mismo orden de magnitud de la muestra original, ya que hay que considerar que no fue exactamente el mismo porcentaje atómico de Sn, además de que se ha reportado que la resistividad de las películas de ITO inicialmente disminuye junto con un incremento de nivel de dopante hasta cierto porcentaje en peso, y que después aumenta a niveles más altos de este nivel [32], tal y como ocurre en nuestro caso. El porcentaje en peso mínimo del dopante varía en las diferentes técnicas de crecimiento, y aún dentro de los mismos crecimientos.

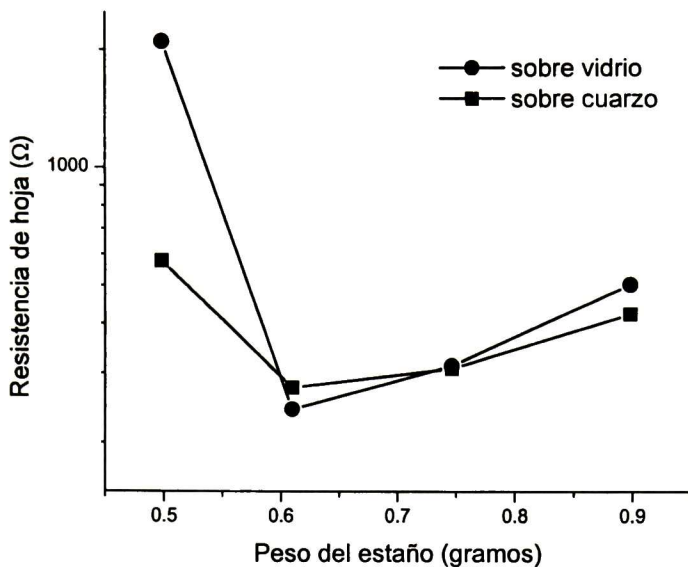


Figura 4.65 Resistencia de hoja en función del peso del estaño para las películas de ITO crecidas con flujo de 3 sccm de O_2 a $300^\circ C$.

Tabla 4.13 Valores de resistividad para las muestras de ITO crecidas sobre vidrio y cuarzo con flujo de 3 sccm de O_2 a $300^\circ C$.

Muestra	Resistividad ($\Omega\text{-cm}$)	Resistividad ($\Omega\text{-cm}$)
	sobre vidrio	sobre cuarzo
m12	2.72×10^{-3}	1.99×10^{-3}
m14	1.82×10^{-3}	1.54×10^{-3}
m16	1.71×10^{-3}	1.79×10^{-3}
m19	8.1×10^{-3}	--

Después de confirmar que con $300^\circ C$ de temperatura de substrato y con un flujo de 3 sccm de gas O_2 se lograba el depósito de películas de ITO con excelentes propiedades eléctricas, ópticas y estructurales, a continuación se hicieron otros depósitos de películas de ITO por la misma técnica pero variando la temperatura del substrato.

4.2.9 Películas de ITO Obtenidas por el Proceso de Erosión Catódica Reactiva con Variación en la Temperatura del Substrato.

Para llevar a cabo este estudio se fijaron los flujos de los gases Ar y O₂ en 25 y 5 sccm, respectivamente, y el tiempo de depósito de las películas fue de 2 minutos. Las temperaturas aplicadas al sustrato al momento del depósito fueron de 100, 200, 250 y 330°C, además de realizar depósitos a TA. El sustrato utilizado en todos los casos fue de vidrio. Se usaron 5 sccm de O₂ y no 3 como en las secciones anteriores debido a que para este estudio ya no fue posible formar el plasma de argón con oxígeno con 3 sccm. El flujo mínimo para formarlo fue de 5 sccm de gas O₂. Así crecidas las muestras, se caracterizaron primeramente por DRX, cuyos difractogramas se presentan en la Figura 4.66.

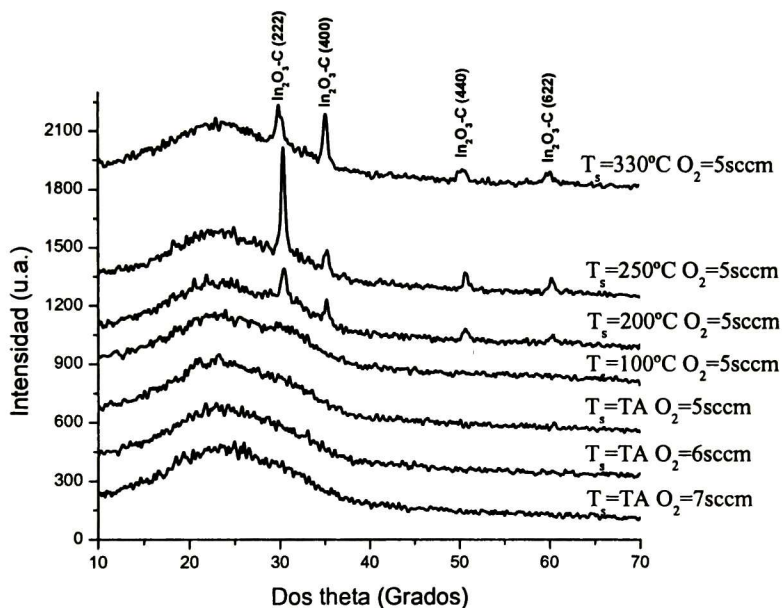


Figura 4.66 Patrones de DRX para las películas de ITO crecidas por erosión catódica reactiva con variación en la temperatura del sustrato. T_s = temperatura del sustrato.

Se observa que las muestras crecidas a TA y a 100°C resultaron amorfas, mientras que con 200°C de temperatura aplicada ya se detectan picos característicos del In₂O₃-C. También a 250 y 330°C se detectan los mismos picos, pero el correspondiente al plano (222) se observa en mayor intensidad en la muestra crecida a 250°C con respecto a las demás. Esto nos sugiere una mejor cristalinidad de la película respectiva debido a un mayor espesor. También se presentan los difractogramas para otras películas de ITO crecidas con la misma técnica y a TA pero con

aplicación de flujo de gas O_2 de 6 y 7 sccm, respectivamente. Estas películas, de acuerdo a sus patrones de DRX, también resultaron amorfas. En la referencia [32] se menciona que las películas de ITO depositadas a bajas temperaturas son amorfas por naturaleza, mientras que las depositadas a temperaturas altas (250 – 400°C) son policristalinas.

Los espectros de reflectancia y transmitancia para las películas de ITO crecidas por erosión catódica reactiva y con variación en la temperatura del sustrato se presentan en la Figura 4.67. Se puede observar que todas las películas son transparentes en todo el espectro visible y que la muestra crecida a TA es la que presenta el mayor porcentaje de transmitancia, el cual es de 82 - 89%. El resto de las películas presentan una transmitancia de 72 - 81%. Los espectros de reflectancia nos sugieren que no hay pérdidas de luz por rugosidad o por absorbancia de las películas debido a que es posible ver que la transmitancia más la reflectancia a una misma longitud de onda en los espectros de las distintas muestras resultan con aproximadamente 100%, lo cual nos indica que estas películas muestran una superficie uniforme.

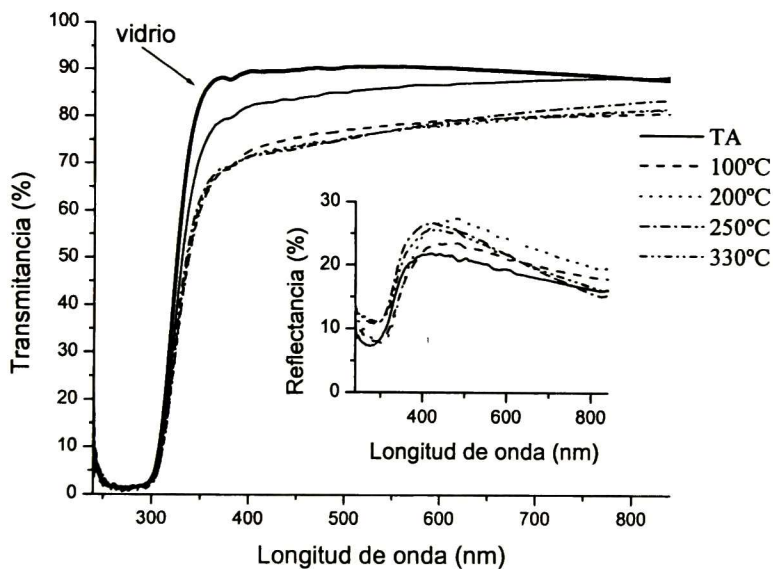


Figura 4.67 Espectros experimentales de reflectancia y transmitancia para las muestras de ITO crecidas por erosión catódica reactiva con variación en la temperatura del sustrato. Flujo de los gases Ar y O_2 , 25 sccm y 5 sccm, respectivamente. Tiempo de depósito de las muestras = 2 minutos. Se presenta también el espectro de transmitancia del sustrato de vidrio utilizado.

Los valores de resistencia de hoja se presentan en la Figura 4.68 y en ella podemos observar cómo disminuye dicho valor conforme incrementamos la temperatura del sustrato desde 100 hasta

330°C. Ya ha sido visto que la temperatura del sustrato afecta significativamente las propiedades eléctricas de las películas [32, 88], viéndose un incremento en la conductividad de las películas de ITO en función de la temperatura del sustrato. Una vez más queda constatado que con poco flujo de gas O₂ (3 – 5 sccm) y una temperatura de ≈ 300°C es suficiente para obtener películas de ITO con buenas propiedades.

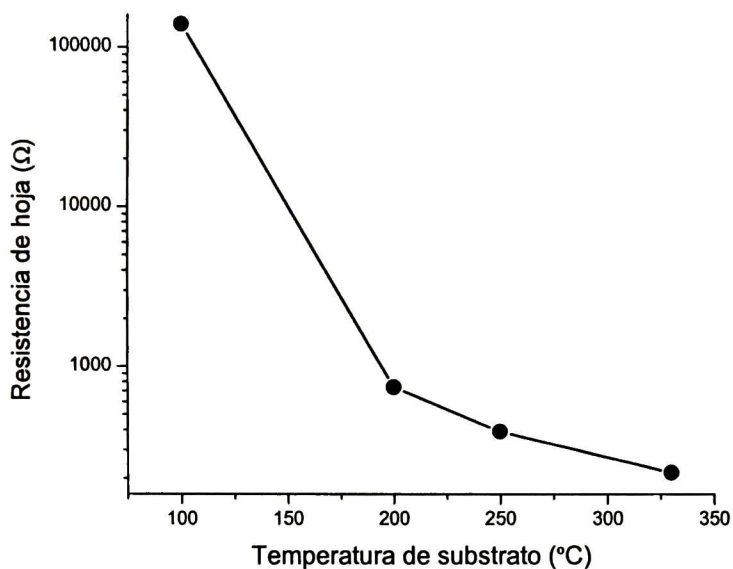


Figura 4.68 Valores de resistencia de hoja para las muestras de ITO crecidas por erosión catódica reactiva en función de la temperatura del sustrato. Flujo de los gases Ar y O₂, 25 sccm y 5 sccm, respectivamente. Tiempo de depósito de las muestras = 2 minutos.

5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5.1 Conclusiones Obtenidas del Presente Trabajo

CdS dopado con indio

- Los valores de resistividad obtenidos en las películas de In/CdS con TT a 350, 400 y 450°C corresponden a la capa superficial de In_2O_3 formada sobre la película de CdS, mientras que los valores correspondientes a las muestras de In/CdS con TT igual o menor a 300°C son debidos al CdS impurificado con indio, aunque no se descarta la posibilidad de que se deba también a In_2O_3 pero en estado amorfo.
- El desplazamiento de la energía E_g hacia energías menores en las películas a medida que se aumenta la temperatura de TT nos indica que, por un lado, se están presentando cambios estructurales conforme se dan los tratamientos térmicos, y por otro, que el tamaño de grano está aumentando.
- Las muestras de CdS obtenidas más viables a ser utilizadas en un dispositivo fotovoltaico de CdTe serían aquellas impurificadas con indio a través del proceso de difusión térmica por aplicación de temperatura de hasta 200°C, ya que a esta temperatura se vio que no hay presencia de In_2O_3 policristalino, aunque pudiera existir en estado amorfo. Además, esta película presentó un valor mayor de energía E_g con respecto a la muestra de CdS ST, siendo de 2.62 eV.

CdS con TT en atmósfera oxidante y reductora

- El TT en atmósfera reductora de $\text{H}_2 + \text{N}_2$ favorece en gran medida la cristalinidad de las películas de CdS obtenidas por DBQ, esto de acuerdo a la intensidad relativa que presentaron los picos en los patrones de DRX respectivos.
- La distancia interplanar de las muestras tratadas térmicamente, tanto en atmósfera de aire como de $\text{H}_2 + \text{N}_2$, aumenta conforme se incrementa la temperatura de TT, y se relaciona con esfuerzos

presentes en la película. Estos esfuerzos generalmente son de compresión de la red cristalina, pero a las temperaturas más altas utilizadas de 400-450°C dichos esfuerzos tienden a ser de expansión. Sobre todo en las películas con TT en atmósfera oxidante al parecer el oxígeno proveniente del TT ocasiona tal expansión.

- La energía E_g de las muestras en las dos series tratadas tanto en aire como en $H_2 + N_2$ disminuye conforme aumenta la temperatura de TT, aunado a un incremento en la distancia interplanar de la estructura cristalina.
- Las imágenes de MEB de las muestras tratadas térmicamente en aire nos revelan que dicho TT las agrieta. Estas grietas son debidas a un esfuerzo térmico que presenta la película cuando es expuesta al medio ambiente al finalizar un TT, siendo éstas mucho más grandes a mayores temperaturas. En las películas delgadas aparece un esfuerzo térmico cuando la temperatura de la película cambia de la temperatura de depósito a la aplicada en un TT. Sin embargo, las grietas formadas relajan los esfuerzos creados en las películas.
- La disminución de la energía E_g conforme aumenta la temperatura de TT se explica por el incremento de la distancia interplanar.
- Las películas de CdS con TT en atmósfera oxidante que se utilizarían en una celda solar de CdTe serían las que tuvieron TT hasta de 300°C, ya que con mayor temperatura de TT comienza la oxidación superficial de las películas con formación gradual de CdO. Esta capa de óxido afecta significativamente a la energía E_g de las películas de CdS.
- Las películas de CdS con TT en atmósfera reductora que se utilizarían en una celda solar de CdTe serían las que tuvieron TT hasta de 350°C, ya que con mayor temperatura de TT las energías E_g obtenidas son más chicas en comparación del valor reportado para películas de CdS obtenidas por DBQ de 2.45 eV.

Óxidos conductores transparentes obtenidos por depósito del metal respectivo con TT oxidante posterior.

- Se logró la obtención de las películas de In_2O_3 , SnO_2 e ITO a partir del depósito de In, Sn y de In-Sn metálicos, respectivamente, por medio de la técnica de erosión catódica, y su posterior TT en atmósfera oxidante.
- Los resultados obtenidos nos muestran que con un TT a 450 - 500°C se obtienen películas con características de óxidos conductores transparentes.
- Las películas obtenidas de In_2O_3 , SnO_2 e ITO mediante TT de películas metálicas presentan un porcentaje de transmitancia por arriba del 80% en todo el espectro visible.

- La resistencia de hoja tanto del In_2O_3 como del SnO_2 e ITO disminuye a medida que se incrementa la temperatura de TT, desde 350 hasta 500°C, para todas las películas con 30 segundos de tiempo de depósito. Esta disminución gradual es debida al aumento en la cristalinidad de las películas al tratarlas térmicamente, la cual nos indica un aumento en el espesor conforme aumenta la temperatura de TT oxidante.
- Las películas de In_2O_3 , SnO_2 e ITO llegaron a presentar resistividades del orden de $10^{-1} - 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ con TT de los metales a 500°C por una hora y 30 segundos de tiempo. Específicamente con el ITO se obtuvo una resistividad de $1.3 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ a esta misma temperatura, pero al aplicarles posteriormente un TT reductor se logró bajar la resistividad a las películas por casi un orden de magnitud.
- Se logró disminuir más la resistividad de las películas de ITO por medio del depósito del metal con TT oxidante posterior al variar el tiempo de depósito. De esta forma se obtuvo una resistividad de $3.9 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ para una película con 20 segundos de tiempo. Con TT reductor posterior se logró disminuir todavía más la resistividad de las películas de ITO estudiadas a casi un orden de $10^{-4} \Omega\text{-cm}$.

Óxidos conductores transparentes obtenidos por la técnica de Erosión catódica reactiva.

- Se logró el depósito de las películas de SnO_2 e ITO sobre vidrio y con variación en los flujos de los gases Ar y O_2 , con buena adherencia al sustrato, a partir de su depósito por medio de la técnica de erosión catódica reactiva.
- El depósito de películas de SnO_2 e ITO a temperatura ambiente resultan amorfas. De acuerdo con los resultados obtenidos, para el caso de las películas de ITO, una aplicación de 300°C de temperatura al sustrato es suficiente para obtener una película con la mejor cristalinidad alcanzable por este método y la más baja resistividad, siendo de $3.7 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$. Flujos de gases Ar y O_2 utilizados de 20 y 3 sccm respectivamente. Flujos de gas oxígeno menores a 2 sccm no son suficientes para oxidar toda la película metálica, mientras que con flujos mayores a 5 sccm se obtienen películas más delgadas y con tendencia a amorfizarse por causa del oxígeno incorporado.
- Las películas de SnO_2 obtenidas mediante este proceso presentan un porcentaje de transmitancia del 80% en todo el espectro visible, con aplicación en la cámara de vacío de 2.7 sccm de O_2 . Con un flujo de 2.4 sccm de O_2 se obtiene una película muy gruesa, la cual no llega a ser

totalmente transparente en todo el espectro visible, resultado que no es benéfico si la película se utilizará como un electrodo negativo en una celda solar.

- Las películas de ITO obtenidas mediante este proceso, con y sin aplicación de temperatura al sustrato al momento del depósito, presentan un porcentaje de transmitancia de alrededor del 80% en todo el espectro visible.
- Los espectros de reflectancia y transmitancia de las películas de ITO depositadas sobre cuarzo a 300°C nos muestran que dichas películas presentan energías E_g mayores a 4.1 eV.

5.2 Perspectivas Derivadas de la Presente Tesis

- Un trabajo subsiguiente a la presente tesis consistiría en la aplicación de las películas de CdS y de TCO, como capa ventana y contacto superior respectivamente, obtenidas con las mejores propiedades tanto ópticas, eléctricas como estructurales, en una celda solar. Como se mencionó al principio del trabajo, un ejemplo a desarrollar sería una celda de ITO/CdS/CdTe/metal/vidrio.
- Aprovechando que al equipo de erosión catódica DC con que se cuenta en el CINVESTAV Unidad Querétaro se le añadirá un dispositivo especial para realizar depósitos por medio de corriente directa con pulsos (DC sputtering pulsado) se pueden crecer las películas de TCO por esta técnica. Se ha visto que creciendo las películas de óxidos metálicos de esta manera se obtienen depósitos más compactos, casi sin vacíos.
- De igual forma se agregará al equipo de erosión catódica DC un dispositivo de radiofrecuencia para que también funcione como RF sputtering. De esta manera se podrán también crecer películas de TCO por esta técnica.
- En vez de películas de ITO, las cuales son películas de In_2O_3 dopadas con Sn, se pueden crecer películas de IMO las cuales consisten del dopaje de películas de In_2O_3 con molibdeno (Mo). El Mo se ha visto que trabaja con valencia +6 a diferencia del Sn^{+4} . Por lo cual, el Mo está contribuyendo con tres electrones más a la carga de portadores libres del TCO a diferencia del Sn, el cual contribuye con un solo electrón extra. Trabajos previos de IMO se reportan en las referencias [89-90] donde en ambos trabajos se obtienen resistividades del material del orden de $10^{-4} \Omega\text{-cm}$.

Bibliografía

- [1] Martin, P. M. Thin films in energy conversion. *Vacuum Technology & Coating*, August 2001, 18-21.
- [2] http://www.nrel.gov/clean_energy/photovoltaic.html
- [3] http://encyclobeamia.solarbotics.net/articles/solar_cell.html
- [4] <http://acre.murdoch.edu.au/refiles/pv/text.html>
- [5] <http://www.shu.ac.uk/schools/sci/sol/invest/photovol/backgrnd.htm>
- [6] <http://www.solarserver.de/wissen/photovoltaik-e.html#diff>
- [7] <http://www.pv.unsw.edu.au/info/solarcel.html>
- [8] <http://library.thinkquest.org/27754/apphow.html?tqskip1=1>
- [9] http://www.astropower.com/how_solar_cells_work.htm
- [10] <http://www.uned.es/cristamine/fichas/greenockita/greenockita.htm>
- [11] Handbook CRC of Chemistry and Physics. 1999-2000. 80th ed.
- [12] Pankove J. I. 1971. *Optical Processes in Semiconductors*. Ed. Dover Publications. New York, U. S. A.
- [13] James E. Keiter, Ellen A. Keiter y Richard L. Keiter. Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad. 4^a ed. Ed. Oxford University press Harla. México.
- [14] Kobayashi A., Sankey O. F., Volz S. M. and Dow J. D. 1983. *Phys. Rev. B*, Vol. **28**; 935 (Referenciado en: Ninomiya S. and Adachi S. 1995. Optical properties of wurtzite CdS. *Journal of Applied Physics*, Vol. **78**, No. 2; 1183-1190).
- [15] Joshi J. C., Sachar B. K. and Kumar P. 1982. Electrical transport properties of heavily indium-doped polycrystalline CdS films. *Thin Solid Films*, Vol. **88**; 189-193.
- [16] Senthil K., Mangalaraj D. and Narayandass Sa. K. 2001. Structural and optical properties of CdS thin films. *Applied Surface Science*, Vol. **169-170**; 476-479.
- [17] Ahmad-Bitar R. N. 2000. Effect of doping and heat treatment on the photoluminescence of CdS films deposited by spray pyrolysis. *Renewable Energy*, Vol. **19**; 579-586.
- [18] de Melo O., Hernández L., Zelaya-Angel O., Lozada-Morales R., Becerril M. and Vasco E. 1994. Low resistivity cubic phase CdS films by chemical bath deposition technique. *Applied Physics Letters*, Vol. **65**, No. 10; 1278-1280.

- [19] Castillo S. J., Mendoza-Galván A., Ramírez-Bon R., Espinoza-Beltrán F. J., Sotelo-Lerma M., González-Hernández J. and Martínez G. 2000. Structural, optical and electrical characterization of In/CdS/glass thermally annealed system. *Thin Solid Films*, Vol. **373**; 10-14.
- [20] Deshmukh L. P., Palwe A. B. and Sawant V. S. 1990. Deposition and characterisation of CdS and CdS:As thin films. *Solar Energy Materials*, Vol. **20**; 341-348.
- [21] George P. J., Sánchez A., Nair P. K. and Nair M. T. S. 1995. Doping of chemically deposited intrinsic CdS thin films to *n* type by thermal diffusion of indium. *Applied Physics Letters*, Vol. **66**, No. 26; 3624-3626.
- [22] Ristova M., Ristov M., Tosev P. and Mitreski M. 1998. Silver doping of thin CdS films by an ion exchange process. *Thin Solid Films*, Vol. **315**; 301-304.
- [23] Ristova M. and Ristov M. 1998. Silver-doped CdS films for PV application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. **53**; 95-102.
- [24] Bhattacharyya D. and Carter M. J. 1996. Effect of substrate on the structural and optical properties of chemical-bath-deposited CdS films. *Thin Solid Films*, Vol. **288**; 176-181.
- [25] Zinoviev K. V. and Zelaya-Angel O. 2001. Influence of low temperature thermal annealing on the dark resistivity of chemical bath deposited CdS films. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. **70**; 100-102.
- [26] Zelaya-Angel O., Castillo-Alvarado F. de L., Avendaño-López J., Escamilla-Esquivel A., Contreras-Puente G., Lozada-Morales R. and Torres-Delgado G. 1997. Raman studies in CdS films in the evolution from cubic to hexagonal phase. *Solid State Communications*, Vol. **104**, No.3; 161-166.
- [27] Hasoon F.S., Al-Jassim M.M., Swartzlander A., Sheldon P., Al-Douri A.A.J. and Alnajjar A.A. The morphology of CdS thin films deposited on SnO₂-coated glass substrates. *Presented at the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. September 29-October 3, 1997. Anaheim, California.
- [28] Dhere N. G., Moutinho H. R. and Dhere R. G. 1987. Morphology and electrical properties of In doped CdS thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. **5**, No. 4; 1956-1959.
- [29] Valenzuela Jáuregui, J. J. 2000. Estudio de películas de PbS depositadas por baño químico Bajo diferentes condiciones de temperatura, exposición a un campo magnético, adición de buffer y exposición a la luz. *Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro*. Querétaro, Querétaro, México. Tesis de maestría.
- [30] Hodes G. 2003. *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. Ed. Marcel Dekker. U. S. A.
- [31] Badeker K. 1907. *Ann. Phys. Leipzig*, Vol. **22**; 749 (Referenciado en: [32]).
- [32] Hartnagel H. L., Dawar A. L., Jain A. K. y Jagadish C. *Semiconducting Transparent Thin Films*. J. W. Arrowsmith Ltd, Bristol. Reino Unido.

- [33] Ninami T. 2000. *MRS Bull*, Vol. **25**, No. 8; 38 (Referenciado en: Granqvist C. G. and Hultåker A. 2002. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. *Thin Solid Films*, Vol. **411**, 1-5).
- [34] Kawazoe H., Yanagi H., Ueda K. and Hosono H. 2000. *MRS Bull*, Vol. **25**, No. 8; 28 (Referenciado en: Granqvist C. G. and Hultåker A. 2002. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. *Thin Solid Films*, Vol. **411**, 1-5).
- [35] http://ppewww.ph.gla.ac.uk/~kmthiesn/areaKM2/retinal/ITO_electrical_properties.doc
- [36] JCPDS No. 22-336 (Referenciado en: [81]).
- [37] Manificier J. C. and Fillard J. P. 1981. Deposition of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ layers on glass substrates using a spraying method. *Thin Solid Films*, Vol. **77**; 67-80.
- [38] Tanaka I., Mizuno M. and Adachi H. 1997-I. Electronic structure of indium oxide using cluster calculations. *Physical Review B*, Vol. **56**, No. 7; 3536-3539.
- [39] Epifani M., Siciliano P., Gurlo A., Barsan N. and Weimar U. 2004. Ambient pressure synthesis of corundum-type In_2O_3 . *Journal of the American Chemical Society*, Vol. **126**; 4078-4079.
- [40] <http://www.segemar.gov.ar/tecnologiaminerana/analiticos.htm#5>
- [41] <http://www.fii.org/jornadas/memorias.htm>
- [42] http://www.imp.mx/investigacion/ductos/ductos_lab1intro.htm
- [43] Tompkins H. G. 1999. *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry. A User's Guide*. Ed. John Wiley & Sons. U. S. A.
- [44] Alonso M. y Finn E. 1998. FÍSICA Volumen II: Campos y Ondas. Ed. Adison Wesley Longman. México, D. F.
- [45] Mendoza-Galván, A. *Modelos para la Caracterización Óptica de Materiales*.
- [46] <http://www.ictp.csic.es/ramanft/raman8a.htm>
- [47] <http://www.fis.puc.cl/~raman/history.htm>
- [48] <http://carbon.cudenver.edu/public/chemistry/classes/chem4538/raman.htm>
- [49] Abdulkhadar M. and Thomas B. 1995. Study of Raman spectra of nanoparticles of CdS and ZnS. *Nanostructured Materials*, Vol. **5**, No. 3; 289-298.
- [50] Halliday D. and Resnick R. 1992. *Física. Parte 2*. Ed. Continental. México, D. F.
- [51] Seeger K. 1991. *Semiconductor Physics*. 5^{ta} ed. Springer Solid-State Sci., Vol. **40**. (Springer, Berlín, Heidelberg).

- [52] Ortuño López, M. B. 2004. Optimización de un proceso de depósito en baño químico de películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS). *Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro*. Querétaro, Querétaro, México. Tesis de doctorado.
- [53] Gurumurugan K., Mangalaraj D., Narayandass Sa K., Sekar K. and Girija Vallabhan C. P. 1994. Characterization of transparent conducting CdO films deposited by spray pyrolysis. *Semiconductor Science and Technology*, Vol. **9**; 1827-1832.
- [54] Soo Y. L., Huang S. and Kao Y. H. 1998. Investigation of interface morphology and composition mixing in CdTe/CdS heterojunction photovoltaic materials using synchrotron radiation. *Journal of Applied Physics*, Vol. **83**, No. 8; 4173-4179.
- [55] Toyama T., Yamamoto T. and Okamoto H. 1997. Interfacial mixed-crystal layer in CdS/CdTe heterostructure elucidated by electroreflectance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. **49**; 213-218.
- [56] Powder Diffraction File No. 75-1545 (CdS en fase hexagonal).
- [57] Powder Diffraction File No. 75-1529 (CdO en fase cúbica).
- [58] Powder Diffraction File No. 27-0062 (CdSiO₄ en fase ortorrómbica).
- [59] JCPDS No. 5-642 (Indio en fase tetragonal).
- [60] Powder Diffraction File No. 06-0416 (In₂O₃ en fase cúbica).
- [61] Baba Ali E., Sorensen G., Ouerfelli J., Bernède J. C. and El Maliki H. 1999. Optimization of In₂O₃ transparent conductive films by Ge ion implantation. *Applied Surface Science*, Vol. **152**; 1-9.
- [62] Girtan M., Rusu G. I., Rusu G. G. and Gurlui S. 2000. Influence of oxidation conditions on the properties of indium oxide thin films. *Applied Surface Science*, Vol. **162-163**; 492-498.
- [63] Radha Krishna B., Subramanyam T. K., Srinivasulu Naidu B. and Uthanna S. 2000. Effect of substrate temperature on the electrical and optical properties of dc reactive magnetron sputtered indium oxide films. *Optical Materials*, Vol. **15**; 217-224.
- [64] Damodara Das V., Kirupavathy S., Damodare L. and Lakshminarayan N. 1996. Optical and electrical investigations of indium oxide thin films prepared by thermal oxidation of indium thin films. *Journal of Applied Physics*, Vol. **78**, No. 11; 8521-8530.
- [65] Powder Diffraction File No. 04-0673 (Sn en fase tetragonal).
- [66] Powder Diffraction File No. 41-1445 (SnO₂ en fase tetragonal).
- [67] Manificier J. C., De Murcia M. and Fillard J. P. 1977. Optical and electrical properties of SnO₂ thin films in relation to their stoichiometric deviation and their crystalline structure. *Thin Solid Films*, Vol. **41**; 127-135.

- [68] Das D. and Banerjee R. 1987. Properties of electron-beam-evaporated tin oxide films. *Thin Solid Films*, Vol. **147**; 321-331.
- [69] Rajaram P., Goswami Y. C., Rajagopalan S. and Gupta V. K. 2002. Optical and structural properties of SnO₂ films grown by a low-cost CVD technique. *Materials Letters*, Vol. **54**; 158-163.
- [70] Synowicki R. A. 1998. Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants. *Thin Solid Films*, Vol. **313-314**; 394-397.
- [71] Gerfin T. and Grätzel M. 1996. Optical properties of tin-doped indium oxide determined by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Applied Physics*, Vol. **79**, No. 3; 1722-1729.
- [72] Kim D. and Kim S. 2002. Effect of ion beam energy on the electrical, optical, and structural properties of indium tin oxide thin films prepared by direct metal ion beam deposition technique. *Thin Solid Films*, Vol. **408**; 218-222.
- [73] Gorjanc T. C., Leong D., Py C. and Roth D. 2002. Room temperature deposition of ITO using r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, Vol. **413**; 181-185.
- [74] Adurodija F. O., Izumi H., Ishihara T., Yoshioka H., Motoyama M. and Murai K. 2002. Effect of laser irradiation on the properties of indium tin oxide films deposited at room temperature by pulsed laser deposition. *Vacuum*, Vol. **67**; 209-216.
- [75] Teixeira V., Cui H. N., Meng L. J., Fortunato E. and Martins R. 2002. Amorphous ITO thin films prepared by DC sputtering for electrochromic applications. *Thin Solid Films*, Vol. **420-421**; 70-75.
- [76] Kim D. and Kim S. 2002. Effect of secondary ion beam energy and oxygen partial pressure on the structural, morphological and optical properties of ITO films prepared by DMIBD technique. *Surface and Coatings Technology*, Vol. **154**; 204-208.
- [77] Morikawa H. and Fujita M. 1999. Crystallization and decrease in resistivity on heat treatment of amorphous indium tin oxide thin films prepared by d.c. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, Vol. **339**; 309-313.
- [78] Smith D. L. 1995. *Thin Film Deposition. Principles and Practice*. Ed. McGraw-Hill, U. S. A.
- [79] Sharma S. K. and Spitz J. 1979. Hillcock growth and agglomeration in thin silver films. *Thin Solid Films*, Vol. **61**; L13-L15.
- [80] Zawaideh E. 1999. U.S. Patent No. 5889592.
- [81] Yu D., Yu W., Wang D. and Qian Y. 2002. Structural, optical, and electrical properties of indium tin oxide films with corundum structure fabricated by a sol-gel route based on solvothermal reactions. *Thin Solid Films*, Vol. **419**; 166-172.
- [82] Lane D. W., Coath J. A., Rogers K. D., Hunnikin B. J. and Beldon H. S. 1992. Optical properties and structure of thermally evaporated tin oxide films. *Thin Solid Films*, Vol. **221**; 262-266.

- [83] Adurodija F. O., Izumi H., Ishihara T., Yoshioka H., Motoyama M. and Murai K. 2000. Influence of substrate temperature on the properties of indium oxide thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. **18**, No. 3; 814-818.
- [84] Cui H.-N., Teixeira V. and Monteiro A. 2002. Microstructure study of indium tin oxide thin films by optical methods. *Vacuum*, Vol. **67**; 589-594.
- [85] Arizpe-Chávez H., Espinoza-Beltrán F. J., Ramírez-Bon R., Zelaya-Angel O. and González-Hernández J. 1997. Cubic to hexagonal phase transition in CdTe polycrystalline thin films by oxygen incorporation. *Solid State Communications*, Vol. **101**, No. 1; 39-43.
- [86] Hamberg I. and Granqvist C. G. 1986. Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. *Journal of Applied Physics*, Vol. **60**, No. 11; R123-R159.
- [87] Trejo Cruz, C. 2005. Efecto de los tratamientos térmicos sobre las propiedades ópticas y eléctricas de películas de ITO. *Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro*. Querétaro, Querétaro, México. Tesis de maestría.
- [88] Kim H., Horwitz J. S., Gilmore C. M. and Chrisey D. B. 1999. Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, Vol. **69**[Suppl.]; S447-S450.
- [89] Seo D. J. and Park S. H. 2005. Structural, electrical and optical properties of In₂O₃:Mo films deposited by spray pyrolysis. *Physica B*, Vol. **357**; 420-427.
- [90] Meng Y., Yang X.-L., Chen H.-X., Shen J., Jiang Y.-M., Zhang Z.-J. and Hua Z.-Y. 2001. A new transparent conductive thin film In₂O₃:Mo. *Thin Solid Films*, Vol. **394**; 218-222.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE LA C. JEANETT JUDITH VALENZUELA JÁUREGUI TITULADA: "EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN PELÍCULAS DE CdS Y OBTENCIÓN DE ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, GRO., A LOS VEINTIDOS DÍAS DEL MES DE ABRIL DEL AÑO DOS MIL CINCO.

Dr. RAFAEL RAMÍREZ BON

Dr. ARTURO MENDOZA GALVÁN

Dr. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRÁN

Dr. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL

Dr. HUMBERTO ARIZPE CHÁVEZ



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SS1T000008065